

JP2002162501

Title:

**THIN FILM-LIKE MOLDING CONTAINING SEMICONDUCTOR CRYSTAL
GRAIN, AND ITS USE**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film-like molding of superior transparency, surface hardness and antistatic performance and having characteristics such as light absorption and saturation high refractive index and UV absorbency. **SOLUTION:** In the thin film-like molding containing semiconductor crystal grains with a bonded organic ligand, the content of the semiconductor grains is 10-60 vol.% and the absorbance of the molding at the absorption edge wavelength of the absorption spectrum of the semiconductor crystal grains on the longer wavelength side is < 0.2 per 1 μm of film thickness.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-162501

(P2002-162501A)

(43) 公開日 平成14年6月7日 (2002. 6. 7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム [*] (参考)		
G 0 2 B	1/00	G 0 2 B	1/00	2 H 0 0 6	
	1/02		1/02	2 H 0 4 8	
	1/11		5/22	2 K 0 0 9	
	5/22	G 0 2 C	7/00	5 D 0 2 9	
G 0 2 C	7/00	G 1 1 B	7/24	5 3 8 A	5 D 1 2 1
審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 23 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2000-360749 (P2000-360749)

(22) 出願日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(71) 出願人 000003968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 加和 学

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム(参考) 2H006 BA03

2H048 CA04 CA05 CA09 CA13 CA17

CA20

2K009 AA02 CC03 CC21

5D029 MA02 MA04 MA39

5D121 AA03 EE22

(54) 【発明の名称】 半導体結晶粒子を含有する薄膜状成形体、及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 透明性、表面硬度、帯電防止性に優れ、且つ光吸収飽和特性、高屈折率、紫外線吸収等の特性を有する薄膜状成形体を提供する。

【解決手段】 有機配位子を結合した半導体結晶粒子を含有する薄膜状成形体において、該半導体結晶粒子の含有量が10～60体積%であり、該半導体結晶粒子の吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度が膜厚1 μ m当たり0.2未満である薄膜状成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機配位子を結合した半導体結晶粒子を含有する薄膜状成形体において、該半導体結晶粒子の含有量が10～60体積％であり、該半導体結晶粒子の吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度が膜厚1 μ m当たり0.2未満であることを特徴とする薄膜状成形体。

【請求項2】 有機配位子が、ポリアルキレングリコール残基を有するものである請求項1に記載の薄膜状成形体。

【請求項3】 ポリアルキレングリコール残基が、ポリエチレングリコール残基である請求項2に記載の薄膜状成形体。

【請求項4】 ポリアルキレングリコール残基を有する有機配位子が、ポリアルキレングリコール類の ω -メルカプト脂肪酸エステルである請求項2又は3に記載の薄膜状成形体。

【請求項5】 ω -メルカプト脂肪酸エステルが、11-メルカプトウンデカン酸エステルである請求項4に記載の薄膜状成形体。

【請求項6】 半導体結晶粒子が、周期表第4族、第12族、及び第13族のいずれかに属する元素を含有するものである請求項1～5のいずれかに記載の薄膜状成形体。

【請求項7】 半導体結晶粒子が、酸化物結晶組成を含有するものである請求項1～6のいずれかに記載の薄膜状成形体。

【請求項8】 酸化物結晶組成が、酸化亜鉛、酸化チタン、あるいは酸化ジルコニウムのいずれかである請求項7に記載の薄膜状成形体。

【請求項9】 半導体結晶粒子が、異なる化学組成の外殻（シェル）を有するコアシェル構造をなすものである請求項1～8のいずれかに記載の薄膜状成形体。

【請求項10】 溶媒抽出可能な高分子マトリクス成分を0～30重量％含有するものである請求項1～9のいずれかに記載の薄膜状成形体。

【請求項11】 環状脂肪族エーテル類を溶媒として含有する半導体結晶粒子の溶液を基板上に塗布する工程を含むことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の薄膜状成形体の製造方法。

【請求項12】 半導体結晶粒子のエキシトン吸収帯ピーク波長における吸光度が0.1以上であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の薄膜状成形体からなる超解像膜。

【請求項13】 半導体結晶粒子の吸収スペクトルの長波長側吸収端の波長が400nm以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の薄膜状成形体からなる紫外線吸収膜。

【請求項14】 ナトリウムD線波長での23℃における屈折率が1.6以上であることを特徴とする請求項1

～10のいずれかに記載の薄膜状成形体からなる反射制御膜。

【請求項15】 請求項1～10のいずれかに記載の薄膜状成形体からなる光導波路。

【請求項16】 請求項1～10のいずれかに記載の薄膜状成形体からなる識別機能印刷面。

【請求項17】 識別機能印刷面の基板が非晶性材料で構成されてなる請求項16に記載の識別機能印刷面。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体結晶粒子を含有した薄膜状成形体に関する。本発明の薄膜状成形体は、透明性、表面硬度、あるいは帯電防止性に優れ、しかも光吸収飽和特性、高屈折率、あるいは紫外線吸収等の特性を有する。かかる特性を利用して、本発明の薄膜状成形体は、例えば、光ディスクの超解像膜、窓ガラスやメガネレンズ等の表面に設けられる紫外線吸収膜、ディスプレイパネル、レンズ、プリズム等の光学部材表面に用いられる反射制御膜、あるいは光増幅器や光コネクタ等の光導波路等、様々な光学用途に使用される。

【0002】

【従来の技術】半導体結晶は、価電子帯と伝導帯とのエネルギー差（バンドギャップ）に応じた電磁波吸収（以下、特に断りのない限り単に「吸収」と呼ぶ）や高屈折率といった特性を有する物質であり、半導体ナノ結晶（Nanocrystal）等と呼ばれる数ナノメートル（nm）程度の結晶粒径とした場合には量子効果が顕著に見られるようになる。かかる量子効果により、エネルギー準位の量子化によりエネルギー準位が互いに離れた状態となり、かつそれらが結晶粒径の関数として制御されるようになる。かかる半導体ナノ結晶において、半導体結晶の基礎吸収（Fundamental absorption）の長波長側吸収端よりもわずかに低エネルギーに現れるエキシトン（Exciton、励起子）吸収帯はエネルギー幅が極めて小さいだけでなく、エキシトン準位が伝導帯準位から孤立しており近接したエネルギー準位との相互作用確率が比較的小さい特徴を有する。

【0003】かかるエキシトン吸収帯の特徴は、例えば、該吸収帯での光吸収飽和特性を利用して光ディスクにおける入射光ビーム径を実効的に絞って高密度記録を達成せしめる超解像技術に応用されている。半導体結晶粒子をガラス又は樹脂のマトリクス中に分散させその光吸収飽和特性を利用して入射光ビーム径を絞る超解像膜の技術概念は、例えば特開平6-28713号公報において公知である。しかしこの公報においては、半導体結晶粒子の光吸収飽和特性を実用的に十分な程度に発現させるために必要な分散状態の記述、及びかかる分散状態を一定の再現性をもって実現する具体的手段の記述がなく、技術概念の開示にとどまっていた。半導体結晶粒子

を利用する超解像膜の具体的な技術開示は、例えば特開平6-150367号公報あるいは特開平11-86342号公報に見られる。しかし、これら公報に開示されている超解像膜は、例えば半導体結晶（例えばセレン化カドミウム）とマトリクス（例えばシリカ）を生成する原料を用いた、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の各種真空成膜法で得られるものである。特殊な高真空装置を必要とする点、実用に十分な超解像特性を発揮する程度の厚みの製膜に長い時間を要する点、あるいは有毒な気体原料を使用せざるを得ない点において必ずしも工業生産性に満足できるものとは言えない。従って、生産性に優れる汎用の製膜手段、例えば溶液塗布法により製膜可能な超解像膜の開発が望まれている。

【0004】ところで、半導体結晶粒子を含有する薄膜状成形体には前記の超解像膜以外にも、半導体結晶の特性を利用した用途として、例えば紫外線等の電磁波吸収膜あるいは反射挙動を制御する高屈折率膜等としての応用が期待されている。いずれの用途においても、薄膜状成形体としての透明性、機械的物性、及び製膜生産性が優れていることが実用上重要である。かかる条件を満たす薄膜状成形体を実現する1つの考え方として、半導体結晶粒子を自身あるいはこれを含有する透明組成物の薄膜を溶液塗布法により形成する方法、例えば透明性を有する高分子を連続相（母材あるいはマトリクス；本発明においては「マトリクス」と呼ぶ）とする組成物（以下、単に「高分子組成物」と呼ぶ）を利用する方法がある。かかる高分子組成物を得るには、組成物のマトリクスをなす高分子への半導体結晶粒子の良好な分散性（即ち、溶解性あるいは界面の濡れ性）が必須である。

【0005】有機高分子や有機溶媒への良好な分散性を有すると期待される有機配位子を表面に結合した半導体結晶粒子の合成方法が、例えばJ. E. B. Kataríら；J. Phys. Chem., 98巻, 4109-4117 (1994)に報告されている。この方法で得られる半導体結晶粒子は、例えばトリオクチルホスフィン（以下、TOPOと略記）等の有機配位子がセレン化カドミウム(CdSe)等の化合物半導体結晶粒子の表面に結合した構造を有する。そして、トルエンや塩化メチレン等の有機溶剤への優れた溶解性を有するだけでなく、粒径分布が極めて狭く制御される特徴をも有するものである。しかし、この方法で得られる半導体結晶粒子は、分子間凝集力の小さいTOPOのオクチル基のようなアルキル基で被覆されていると考えられるため、自身で透明性と機械的強度を兼ね備えた薄膜状成形体を形成困難であるばかりか、ポリメチルメタクリレート（通称PMMA）に代表されるアクリル系樹脂、ポリスチレンに代表されるスチレン系樹脂、あるいはビスフェノールAポリカーボネートに代表される芳香族ポリカーボネート樹脂等の汎用非晶性樹脂への分散性が不十分であるた

め不透明な高分子組成物を与える欠点があった。

【0006】かかる欠点を改良した技術として、最近J. Leeら；Adv. Mater., 12巻, 1102頁(2000)に前記のTOPOを配位子として有する半導体結晶粒子をポリラウリルメタクリレート(PLMAと略)樹脂中に分散した発光材料が報告された。しかし、炭素数12の側鎖を有するPLMAという耐熱性や機械的強度に劣る特殊なアクリル系樹脂マトリクスを必要とし、しかも薄膜状成形体に含有される半導体結晶粒子の濃度を十分に高くする場合に制限があるという課題を残していた。

【0007】その他の半導体結晶粒子を含有する高分子組成物としては、例えば欧州特許928245号公報(1999)にCdSe超微粒子をポリ(4-ビニルピリジン)のマトリクス中に10体積%程度分散した材料が、S. W. Haggataら；J. Mater. Chem., 7巻, 1969頁(1997)にCdSe及びセレン化亜鉛(ZnSe)超微粒子をそれぞれ31重量%及び25重量%程度分散した材料が、S. W. Haggataら；J. Mater. Chem., 6巻, 1771頁(1996)に硫化カドミウム(CdS)及び硫化亜鉛(ZnS)超微粒子をそれぞれ25重量%及び18重量%程度分散した材料が、それぞれ報告されている。しかしいずれも、ビリジル基を含有する特殊な高分子マトリクスを必要とするだけでなく、半導体結晶粒子の濃度を十分に高くする場合に制限があるという課題を残していた。

【0008】平均1次粒径が1~150nm程度である半導体結晶粒子等の無機微粒子を高分子マトリクスに分散して高屈折率膜を作成する方法が、例えば特開2000-47004号公報に開示されている。この公報では、例えば、1次粒子の平均粒径が50nmの酸化チタンをアルコキシアルミニウム等の有機表面処理剤存在下光硬化型エポキシ樹脂モノマーと溶液中で混合しこれを塗布した後に光硬化させ、屈折率が2.00、膜厚が127nmの硬化エポキシ樹脂組成物膜（酸化チタン含量は40~50体積%程度）を作成例が示されている。そして、この公報は、該無機微粒子表面をシランカップリング剤等の公知の有機表面処理剤により改質しても構わず、ヘイズ（濁度）が5%以下程度の被膜が可能である旨教示している。しかし、該無機微粒子の1次粒子の凝集による粗大2次粒子の生成を十分に抑制できる方法とは言えず、特に好ましく製造された50~200nm程度の薄膜ですらヘイズが1%程度は存在する点に課題を残しており、しかも、光硬化型エポキシ樹脂の硬化工程が必須である点で生産性に改良の余地を残していた。

【0009】一方、イオンインプランテーション法と呼ばれる半導体原料をガラスマトリクスに吸収させて半導体結晶粒子を該マトリクス中で形成させる方法が、例えばA. Meldrumら；Mater. Res. So

c. Symp. Proc., 536巻, 317-322 (1999)において知られている。しかし、この方法ではあらかじめ成形された石英ガラス等のガラスマトリクスの表面から半導体原料のイオンを注入するので、半導体結晶粒子の濃度を十分に高くする場合に制限があるばかりか、表面からの深さ方向での半導体結晶粒子の存在濃度やその粒径の制御に限界があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、半導体結晶微粒子を含有し、優れた透明性を有し、該半導体結晶粒子を可及的高濃度で含有し、溶液塗布法で製造され、しかも機械的強度に優れた薄膜状成形体を提供することに存する。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ポリエチレングリコールに代表されるポリアルキレングリコール残基を、例えば ω -メルカプト脂肪酸残基(但し「 ω -」は末端に結合していることを表す化学での一般的な接頭語である)を介して半導体結晶表面に結合した場合、該半導体結晶が高分子マトリクスを使用することなく透明性と機械的強度に優れた溶液塗布膜を形成することを見だし、本発明に到達した。

【0012】即ち、本発明の第1の要旨は、有機配位子を結合した半導体結晶粒子を含有する薄膜状成形体において、該半導体結晶粒子の含有量が10～60体積%であり、該半導体結晶粒子の吸収スペクトルの長波長側吸収端の波長における吸光度が膜厚1 μ m当たり0.2未満であることを特徴とする薄膜状成形体、に存する。また本発明の第2の要旨は、環状脂肪族エーテル類を溶媒として含有する半導体結晶粒子の溶液を基板上に塗布する工程を含むことを特徴とする前記の薄膜状成形体の製造方法、に存する。

【0013】さらに本発明の第3の要旨は、前記の薄膜状成形体の用途、即ち該薄膜状成形体からなる超解像膜、紫外線吸収膜、反射制御膜、光導波路、及び識別機能印刷面、に存する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。

〔薄膜状成形体〕本発明における薄膜状成形体とは、後述する半導体結晶粒子を10～60体積%含有し、該半導体結晶粒子の吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度が膜厚1 μ m当たり0.2未満であることを特徴とする薄膜状の成形体である。かかる薄膜状成形体は、フィルムや薄い板状(即ちシート状)の形状で、用途に応じて紙パルプ、木材、樹脂、有機物結晶、ダイヤモンド、ガラス、セラミクス、無機物結晶、金属、半導体等の任意の固体素材基板上に密着して成形されたも

のである。

【0015】前記の半導体結晶粒子の含有量が少なすぎると後述する本発明の効果である超解像能、紫外線吸収能、あるいは高屈折率といった特性が不十分となり、逆に多すぎると薄膜状成形体の機械的強度や透明性が低下する場合がある。従って、前記の半導体結晶粒子の含有量は好ましくは15～55体積%、更に好ましくは20～50体積%程度とする。

【0016】かかる半導体結晶粒子の体積百分率の決定には、与えられた薄膜状成形体の透過型電子顕微鏡(TEM)観察像より測定される数値を用いる。即ち、各観察像と同面積の円の直径を該観察像の粒径と定義し、該粒径と同一の直径の球の体積を該観察粒子の体積と定義する。こうして決定される各粒子の体積を用いて、例えば公知の画像データの統計処理手法により該体積百分率を算出するが、かかる統計処理に使用する観察像の数(統計処理データ数)は可及的多いことが当然望ましく、本発明においては、再現性の点で無作為に選ばれた該観察像の個数として最低でも50個以上、好ましくは80個以上、更に好ましくは100個以上とする。

【0017】含有される半導体結晶粒子の組成が既知の場合には、与えられた薄膜状成形体を窒素ガス雰囲気下(通常窒素気流下)において570～610℃程度の温度範囲まで昇温し、該温度範囲で90分以上保温して有機成分を熱分解して得られる残渣の重量百分率を、該半導体結晶粒子の組成の密度(バルク室温状態での数値を用いる)で除した値を、前記の半導体結晶粒子の体積百分率として採用しても構わない。かかる測定は、市販の熱重量分析(TG)により容易かつ再現性良く測定される。なお、かかるTG測定で得られる前記の残渣の重量百分率は、半導体結晶粒子の組成にもよるが、例えばZnSe(密度4.1)やルチル型結晶の酸化チタン(密度4.2)の場合、通常、25～80重量%、好ましくは35～78重量%、更に好ましくは40～75重量%程度となる。

【0018】なお、前記の半導体結晶粒子の含有量が大きくなると、本発明の薄膜状成形体の硬度が大きくなる副次的な特徴が現れるので、膜の表面硬度が要求される場合に好適となる。前記の半導体結晶粒子の吸収スペクトルの長波長側吸収端とは、半導体結晶の価電子帯の任意のエネルギー準位から伝導帯の任意のエネルギー準位への電子励起に起因する基礎吸収あるいはそれよりわずかに低エネルギーに現れるエキシトン吸収帯の長波長側の端を意味する。本発明の薄膜状成形体において、該長波長側吸収端波長における吸光度が大きすぎると、本発明の目的を達成するに十分な透明性が得られない。該吸光度は、薄膜状成形体の任意の部位の測定に基づく数値で構わないが、該測定個所の厚み(膜厚)に基づく比例計算により厚み1 μ m当たりの吸光度に換算された数値を意味する。該吸光度は可及的小さいことが望ましく、

好ましくは0.15以下、より好ましくは0.1以下、更に好ましくは0.07以下とする。なお該吸光度は、薄膜状成形体の表面平滑性が不良であると光散乱等により低下するので、その測定は成形表面が十分に平滑な状態で行う必要がある。従って、必要に応じて測定部位の成形表面の研磨を施した上で該測定を行っても構わない。

【0019】本発明の薄膜状成形体の厚さ(膜厚)は、通常0.01~10,000 μ m、好ましくは0.05~5,000 μ m、更に好ましくは0.1~3,000 μ m程度とし、この厚さは該成形体中で同一であっても、連続的あるいは不連続的に変化していても構わない。但し、後述する超解像膜の用途においては、該厚さは可及的均一であることが望ましい。

【0020】本発明の薄膜状成形体は必ずしも平面状でなくてもよく、例えば球面状、非球面曲面状、円柱状、円錐状、あるいはペットボトル等のボトル状等の任意の形状の基板上に成形されていても構わない。また、紙パルプ、木材、あるいは樹脂等の可撓性基板による薄膜状成形体は、成形作業の前あるいは後に折り曲げ、延伸、圧縮等により物理的な変形を受けていても構わない。

【0021】かかる薄膜状成形体には、必要に応じて該塗布面を被覆する層、例えば摩擦や摩耗による塗布面の機械的損傷を防止する保護層、半導体結晶粒子や基材等の劣化原因となる望ましくない波長の光線を吸収する光線吸収層、水分や酸素ガス等の反応性低分子の透過を抑制あるいは防止する透過遮蔽層、防眩層、反射防止層、低屈折率層等や、基材と塗布面との接着性を改善する下引き層、電極層等、任意の付加機能層を設けて多層構造としても構わない。

【0022】[半導体結晶粒子]本発明における半導体結晶粒子とは、後述する任意の半導体結晶を含有する粒子であり、該半導体結晶の構造や組成は、例えば半導体単結晶、複数半導体結晶組成が相分離した混晶、相分離の観察されない混合半導体結晶のいずれでも構わず、後述するコアシェル構造をとっていても構わない。本発明の薄膜状成形体において、該半導体結晶粒子はその表面に有機配位子を結合している。

【0023】本発明における半導体結晶粒子の数平均粒径は、通常0.5~30nm、好ましくは1~20nm、更に好ましくは2~10nm、最も好ましくは3~7nm程度とする。かかる半導体結晶粒子の数平均粒径の決定に当たり使用する各結晶粒子の粒径は、前記の透過型電子顕微鏡(TEM)観察像より測定される数値を用いる方法と同様にして行う。

【0024】前記のように決定される半導体結晶粒子の粒径分布は、これが小さいほど半導体結晶のエキシトン吸収帯の波長幅は小さくなると考えられるので好ましく、標準偏差として通常2nm以下、好ましくは1.5nm以下、更に好ましくは1.0nm以下、最も好まし

くは0.6ナノメートル以下に制御する。但し、半導体結晶の高屈折率性を利用する用途(紫外線吸収膜、反射制御膜、あるいは光導波路等)においては、かかる粒径分布は問題とならない場合もある。

【0025】本発明の薄膜状成形体が含有する半導体結晶粒子は複数種から構成されていても構わず、あるいは同種の半導体結晶からなる半導体結晶粒子でも、例えば2山分布等その粒径分布を必要に応じて任意に変化させて構わない。但し、薄膜状成形体の透明性、即ち光散乱の低減の点で、粒径が100nmを越える半導体結晶粒子が含有されていないことが望ましい。

【0026】なお、半導体結晶粒子が発光特性を有する場合には、本発明の薄膜状成形体はかかる発光特性を利用する用途にも有用となる。特に、エキシトン準位からの発光は、発光帯の線幅が小さいので色純度の優れた発光となり、しかも前記の量子効果により半導体結晶粒子の粒径により発光波長を制御可能であるので、特に有用である。

【0027】[半導体結晶の組成]前記の半導体結晶粒子が含有する半導体結晶の組成には特に制限はないが、具体的な組成例を元素記号あるいは組成式として例示すると、C、Si、Ge、Sn等の周期表第14族元素の単体、P(黒リン)等の周期表第15族元素の単体、SeやTe等の周期表第16族元素の単体、SiC等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、SnO₂、Sn(II)Sn(IV)S₃、SnS₂、SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、BN、BP、BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物(あるいはIII-V族化合物半導体)、Al₂S₃、Al₂Se₃、Ga₂S₃、Ga₂Se₃、Ga₂Te₃、In₂O₃、In₂S₃、In₂Se₃、In₂Te₃等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、TlCl、TlBr、TlI等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物(あるいはII-VI族化合物半導体)、As₂S₃、As₂Se₃、As₂Te₃、Sb₂S₃、Sb₂Se₃、Sb₂Te₃、Bi₂S₃、Bi₂Se₃、Bi₂Te₃等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、Cu₂O、Cu₂Se等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、CuCl、CuBr、CuI、AgCl、AgBr等の周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物、NiO等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、CoO、CoS等の周期表第9族元素と周期表第16族元素との化合物、Fe

O_4 、 FeS 等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、 MnO 等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、 MoS_2 、 WO_2 等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、 VO 、 VO_2 、 Ta_2O_5 等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、 TiO_2 、 Ti_2O_5 、 Ti_2O_3 、 Ti_5O_9 、 ZrO_2 等の酸化チタン類（結晶型はルチル型、ルチル／アナターゼの混晶型、アナターゼ型のいずれでも構わない）、 ZrO_2 等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、 CdCr_2O_4 、 CdCr_2Se_4 、 CuCr_2S_4 、 HgCr_2Se_4 等のカルコゲンスピネル類、あるいは BaTiO_3 等が挙げられる。なお、G. Schmidら；Adv. Mater. , 4巻, 494頁（1991）に報告されている $(\text{BN})_{75}(\text{BF}_2)_{15}\text{F}_{15}$ や、D. Fenskeら；Angew. Chem. Int. Ed. Engl. , 29巻, 1452頁（1990）に報告されている $\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}$ （トリエチルホスフィン）₂₂のように構造の確定されている半導体クラスターも同様に例示される。

【0028】これらのうち実用的に重要なものは、例えば SnO_2 、 SnS_2 、 SnS 、 SnSe 、 SnTe 、 PbS 、 PbSe 、 PbTe 等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、 GaN 、 GaP 、 GaAs 、 GaSb 、 InN 、 InP 、 InAs 、 InSb 等のIII-V族化合物半導体、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 HgO 、 HgS 、 HgSe 、 HgTe 等のII-VI族化合物半導体、 As_2O_3 、 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Sb_2Se_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2O_3 、 Bi_2S_3 、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、前記の酸化チタン類や ZrO_2 等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、 MgS 、 MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物である。

【0029】これらの中でも、 SnO_2 、 GaN 、 GaP 、 In_2O_3 、 InN 、 InP 、 Ga_2O_3 、 Ga_2S_3 、 In_2O_3 、 In_2S_3 、 ZnO 、 ZnS 、 CdO 、 CdS 、前記の酸化チタン類や ZrO_2 、 MgS 等は毒性の高い陰性元素を含まないので耐環境汚染性や生物への安全性の点で好ましく、この観点では SnO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 ZnS 、前記の酸化チタン類や ZrO_2 等の毒性の高い陽性元素を含まない組成は更に好ましく、中でも ZnO 、あるいは前記の酸化チタン類（高屈折率性と比較的小さい表面光触媒能のためルチル型結晶が特に好ましい）や ZrO_2 等の酸化物半導体結晶は最

も好ましい。なお、ルチル型酸化チタン結晶粒子の長波長側吸収端はバルク状態では通常400nm付近であるが、該結晶粒子の粒径を本発明の範囲である0.5～30nm程度とすることで該長波長側吸収端波長をより短波長にずらすことが可能となり、可視領域での無色性を向上させる長所が生じる場合がある。

【0030】一方、本発明の薄膜状成形体の超解像膜への応用を考えた場合、一般に、入射光波長が小さいほどそのビーム径を小さくでき、光ディスクの記録密度向上に有利であるので、現時点で実用化されている短波長レーザーである窒化ガリウム（ GaN ）レーザーを有効に利用できるように、半導体結晶のエキシトン吸収帯波長を調整することが特に好ましい。従って、半導体結晶が405nmの光を該半導体結晶のエキシトン準位への電子遷移により吸収する能力を有することが特に好ましい。かかる条件を満たすことのできる特に好ましい半導体結晶としては、例えば、 CdS や ZnSe が挙げられる。

【0031】前記で例示した任意の半導体結晶の組成には、必要に応じて微量のドーパ物質（故意に添加する不純物の意味）として例えば Al 、 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Cl 、 Ce 、 Eu 、 Tb 、 Er 等の元素を加えても構わない。

〔コアシェル構造をなす半導体結晶粒子〕前記の半導体結晶粒子は、例えばA. R. Kortanら；J. Am. Chem. Soc. , 112巻, 1327頁（1990）あるいは米国特許5985173号公報（1999）に報告されているように、その半導体結晶の電子励起特性を改良する目的で内核（コア）と外殻（シェル）からなるいわゆるコアシェル構造とすると、該コアを成す半導体結晶の量子効果の安定性が改良される場合があるので、エキシトン吸収帯を利用する超解像膜の用途に好適な場合がある。この場合、コアの半導体結晶組成よりも禁制帯幅（バンドギャップ）の大きな半導体結晶をシェルとして起用することによりエネルギー的な障壁を形成せしめることが一般に有効である。これは、外界の影響による望ましくない表面準位や結晶格子欠陥準位等の生成を防ぐ機構によるものと推測される。

【0032】かかるシェルに好適に用いられる半導体結晶の組成としては、コア半導体結晶のバンドギャップにもよるが、バルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.0電子ボルト以上であるもの、例えば BN 、 BaS 、 GaN や GaP 等のIII-V族化合物半導体、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 CdO 、 CdS 等のII-VI族化合物半導体、 MgS や MgSe 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等が好適に用いられる。これらのうちより好ましいシェルとなる半導体結晶組成は、 BN 、 BaS 、 GaN 等のIII-V族化合物半導体、 ZnO 、 ZnS 、 ZnSe 、 CdS 等のII-VI族化合物半導体、 MgS 、 MgS

e等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.3電子ボルト以上のものであり、最も好ましいのはBN、BAs、GaN、ZnO、ZnS、ZnSe、MgS、MgSe等のバルク状態のバンドギャップが温度300Kにおいて2.5電子ボルト以上のものであり、化学合成上ZnSは最も好適に使用される。

【0033】〔有機配位子〕前記の半導体結晶粒子が結合する有機配位子とは、後述する配位官能基により半導体結晶表面に任意の結合様式（例えば、配位結合、共有結合、イオン結合、水素結合等）で結合する有機分子を意味する。かかる有機配位子は、本発明の薄膜状成形体において該半導体結晶粒子の間に存在して1種の連続相をなし、該成形体に機械的強度を付与する機能を果たす。該機械的強度を実用的に使用可能なものとする目的で、該有機配位子は分子間の凝集力（例えば、双極子相互作用、水素結合、クーロン力、 π 電子相互作用、疎水相互作用等の任意の相互作用に基づく）が大きい化学構造を含有することが好適である。また、本発明の目的から、該薄膜状成形体において半導体結晶粒子の含有量を可及的大きくすることが好ましいので、該有機配位子の分子量は必要な機能を保持する限りにおいて可及的小さいことが望ましい。

【0034】本発明の薄膜状成形体の透明性が必要とする前記の吸光度の条件を満足する限りにおいてかかる有機配位子の化学構造に制限はなく、また複数種の有機配位子を併用しても構わない。またかかる有機配位子は、半導体結晶を大気（特に酸素ガスや水）や光等の外界からの影響から遮蔽して保持する効果（以下「遮蔽効果」と呼ぶ）を有する。かかる遮蔽効果の点では、該有機配位子は炭素数4以上のメチレン基連鎖を含有するものであることが好ましく、特に水やエタノール等のプロトン性溶媒を溶液塗布製膜に用いる場合にその効果を顕著に発揮する。これは、該メチレン基連鎖がその疎水性により一種の疎水障壁を半導体結晶表面に形成し、プロトン性溶媒分子等の極性化学種が半導体結晶表面に接近して半導体結晶を形成する金属元素を溶出する等の悪影響を妨げる、といった機構によるものと推測される。かかる炭素数4以上のメチレン基連鎖を有する有機配位子の使用により、具体的には、半導体結晶粒子の量子効果の安定化が見られる場合が多い。このメチレン基連鎖の炭素数は通常4〜20、好ましくは5〜16、最も好ましくは6〜12程度とする。

【0035】該有機配位子がラジカル重合性等の重合反応性官能基をその化学構造中に含有する場合、薄膜状成形体とした後、該重合反応を進行させて該成形体の機械的強度等を向上させても構わない。かかる重合反応性官能基としては、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、マレオイル基、ビニルフェニル基、ビニルエステル基、ビニルアミノ基等のラジカル重合性基が好適に用い

られる。

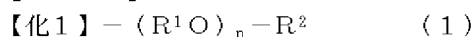
【0036】前記の有機配位子がその化学構造中に含有する配位官能基には、半導体結晶表面への結合能力を有する限りにおいて制限はないが、通常周期表第15又は16族元素を含有する官能基を用いる。その具体例としては、1級アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）、2級アミノ基（ $-\text{NHR}$ ；但しRはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等の炭素数6以下の炭化水素基である；以下同様）、3級アミノ基（ $-\text{NR}^1\text{R}^2$ ；但し R^1 及び R^2 は独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等の炭素数6以下の炭化水素基である；以下同様）、ニトリル基やイソシアネート基等の含窒素多重結合を有する官能基、ピリジン環やトリアジン環等の含窒素芳香環等の窒素含有官能基、1級ホスフィン基（ $-\text{PH}_2$ ）、2級ホスフィン基（ $-\text{PHR}$ ）、3級ホスフィン基（ $-\text{PR}^1\text{R}^2$ ）、1級ホスフィンオキシド基（ $-\text{PH}_2=\text{O}$ ）、2級ホスフィンオキシド基（ $-\text{PHR}=\text{O}$ ）、3級ホスフィンオキシド基（ $-\text{PR}^1\text{R}^2=\text{O}$ ）、1級ホスフィンセレンド基（ $-\text{PH}_2=\text{Se}$ ）、2級ホスフィンセレンド基（ $-\text{PHR}=\text{Se}$ ）、3級ホスフィンセレンド基（ $-\text{PR}^1\text{R}^2=\text{Se}$ ）等のリン含有官能基等の周期表第15族元素を含有する官能基、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、メチルエーテル基（ $-\text{OCCH}_3$ ）、フェニルエーテル基（ $-\text{OC}_6\text{H}_5$ ）、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）等の酸素含有官能基、メルカプト基（別称はチオール基； $-\text{SH}$ ）、メチルスルフィド基（ $-\text{SCH}_3$ ）、エチルスルフィド基（ $-\text{SCH}_2\text{CH}_3$ ）、フェニルスルフィド基（ $-\text{SC}_6\text{H}_5$ ）、メチルジスルフィド基（ $-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_3$ ）、フェニルジスルフィド基（ $-\text{S}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ ）、チオ酸基（ $-\text{COSH}$ ）、ジチオ酸基（ $-\text{CSSH}$ ）、キサントゲン酸基、キサンテート基、イソチオシアネート基、チオカルバメート基、チオフェン環等の硫黄含有官能基、同様に $-\text{SeH}$ 、 $-\text{SeCH}_3$ 、 $-\text{SeC}_6\text{H}_5$ 等のセレン含有官能基、同様に $-\text{TeH}$ 、 $-\text{TeCH}_3$ 、 $-\text{TeC}_6\text{H}_5$ 等のテルル含有官能基等の周期表第16族元素を含有する官能基等が例示される。これらのうち好ましく利用されるのは、ピリジン環等の窒素含有官能基、3級ホスフィン基、3級ホスフィンオキシド基、3級ホスフィンセレンド基等のリン含有官能基等の周期表第15族元素を含有する官能基、メルカプト基、メチルスルフィド基等の硫黄含有官能基等の周期表第16族元素を含有する官能基であり、中でも3級ホスフィン基、3級ホスフィンオキシド基等のリン含有官能基、あるいはメルカプト基等の硫黄含有官能基等は更に好ましく用いられる。

【0037】ナノ結晶に代表される半導体結晶の表面への有機配位子の具体的な配位化学構造は十分に解明されていないが、本発明においては前記に例示した配位官能基は必ずしもそのままの構造を保持していなくても良い。例えば、メルカプト基（SH）の場合、半導体結晶

終端に存在する金属元素M（例えばI I-V族化合物半導体における亜鉛やカドミウム、I I I-V族化合物半導体におけるガリウムやインジウム等）との共有結合を形成した構造（例えばS-Mなる構造）への変化、ホスフィンオキシド基（P=O）の場合、金属元素Mとの共有結合を形成した構造（例えばP-O-Mなる構造）への変化等も考えられる。

【0038】[ポリアルキレングリコール残基を含有する有機配位子] 前記の有機配位子として本発明の薄膜状成形体に特に好適に用いられるものとして、ポリアルキレングリコール残基を含有する有機配位子が例示される。ここで言うポリアルキレングリコール残基とは、下記一般式（1）で表される重合体残基である。

【0039】



（但し一般式（1）において、 R^1 は炭素数2～6のアルキレン基を、 R^2 は水素原子、炭素数1～7のアルキル基、及び炭素数10以下のアリアル基からなる群から任意に選択される構造を、 n は30以下の自然数をそれぞれ表す。）

一般式（1）における R^1 の具体例としては、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、イソブチレン基、 n -ペンチレン基、シクロペンチレン基、 n -ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられ、水溶性の点で好ましくはエチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基等の炭素数2～4のアルキレン基が、更に好ましくはエチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数2又は3のアルキレン基が、最も好ましくはエチレン基が使用される。なお、一般式（1）において、1残基中に複数種の R^1 が混在していても構わず、この場合の共重合順序（シークエンス）にも制限はない。

【0040】一般式（1）における R^2 に使用されるアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が挙げられ、水溶性の点で好ましくはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等の炭素数3以下のアルキル基が、更に好ましくはメチル基又はエチル基が、最も好ましくはメチル基が使用される。該 R^2 に使用されるアリアル基の具体例としては、フェニル基、トリル基（モノメチルフェニル基）、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、ピリジル基、モノメチルピリジル基、ジメチルピリジル基等が挙げられ、水溶性の点で好ましくはフェニル基あるいはピリジル基が使用される。水溶性の点で水素原子も R^2 として好適に使用されるが、この場合末端の水酸基を形成し水

素結合におけるプロトン供与体となるので、生体物質との非特異的吸着が増大する場合がある。

【0041】一般式（1）における自然数 n は、好ましくは20以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは5以下である。この自然数 n の値が大きすぎると本発明の薄膜状成形体中の半導体結晶粒子含有量が小さくなり、本発明の効果が不十分となる。一般式（1）の特に好ましい構造として、トリエチレングリコール残基（ R^1 がエチレン基、 $n=3$ ）が挙げられ、特に好ましいのは R^2 が水素原子又はメチル基であるものであり、最も好ましいのは R^2 がメチル基であるトリエチレングリコールモノメチルエーテル残基（以下MTEG残基と略記）である。

【0042】かかるポリアルキレングリコール残基は、前記の任意の配位官能基により半導体結晶粒子の表面に結合されるが、特に好ましく用いられる配位官能基はメルカプト基である。これは、メルカプト基が半導体結晶表面に存在する遷移金属元素に特に強い配位力を有するためである。半導体結晶への配位子として使用されるメルカプト基を有するポリアルキレングリコールの具体的構造としては、特に好ましい構造である後述する ω -メルカプト脂肪酸のポリアルキレングリコールエステル類の他、下記一般式（2）で表される ω -メルカプトポリアルキレングリコール類も例示される。

【0043】

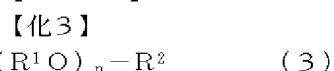


但し一般式（2）における R^1 、 R^2 、及び n とこれらの好ましい場合の例示は全て前記一般式（1）の場合と同一である。

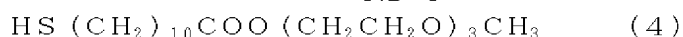
【0044】なお、前記のポリアルキレングリコール残基を有機配位子構造が含有する効果として、後述する溶液塗布法により得られる塗膜の機械的強度と透明性が向上すること、及び該塗膜に帯電防止効果を付与することの2点が少なくとも挙げられる。前者の効果は、例えばTOPOの脂肪鎖に比べて電気陰性度の大きな酸素原子が有機配位子構造に入ることによって有機配位子間の凝集力（分子間力）が増大する作用によるものと推測される。一方、後者の効果は、親水性に富むポリアルキレングリコール残基の塗膜への導入により、例えば空気中や塗布溶媒中の水分由来の微量の水分子等の極性の大きな低分子が該塗膜に吸着されやすく、その表面電気抵抗が低下する作用が一因と推測される。

【0045】[ポリアルキレングリコール類の ω -メルカプト脂肪酸エステル] 本発明に用いられる最も好ましい有機配位子の構造として、前記のポリアルキレングリコール類の ω -メルカプト脂肪酸エステルが例示され、これは下記一般式（3）で表される分子構造である。

【0046】



但し一般式(3)において m は20以下の自然数を表し、 R^1 、 R^2 、及び n とこれらの好ましい場合の例示は全て前記一般式(1)の場合と同一である。前記一般式(3)における $-(CH_2)_m-$ で表されるメチレン基連鎖は前記の遮蔽効果を発揮する構造単位であるので、該自然数 m の値の好ましい範囲は、前記の遮蔽効果におけるメチレン基連鎖の炭素数についての記述と同一である。



前記一般式(3)のエステル類は、例えば11-メルカプトウンデカン酸等の ω -メルカプト脂肪酸と過剰当量のポリアルキレングリコールとを硫酸や p -トルエンスルホン酸等の酸触媒存在下脱水エステル化させる方法(必要に応じ加熱や減圧脱水を施し平衡反応を加速する)、該 ω -メルカプト脂肪酸のメチルエステルやエチルエステル等の低級アルキルエステルと過剰当量のポリアルキレングリコールとを硫酸や p -トルエンスルホン酸等の強酸やルイス酸等の触媒存在下エステル交換反応させる方法(必要に応じ加熱や減圧を施し平衡反応を加速する)、該 ω -メルカプト脂肪酸を相当する酸塩化物や酸無水物等の活性種に変換し次いで塩基存在下ポリアルキレングリコールと縮合反応させる方法等により合成される。

【0049】[その他の有機配位子の例示] 本発明においては、前記の好適な有機配位子を主に使用することで好適な効果を得るが、必要に応じて下記に例示するような有機配位子を任意割合で併用しても構わない。

(a) 硫黄含有化合物・・・メルカプトエタン、1-メルカプト- n -プロパン、1-メルカプト- n -ブタン、1-メルカプト- n -ヘキサン、メルカプトシクロヘキサン、1-メルカプト- n -オクタン、1-メルカプト- n -デカン等のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール等のチオフェノール誘導体、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジオクチルスルフィド、ジデシルスルフィド等のジアルキルスルフィド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、ジヘキシルスルホキシド、ジオクチルスルホキシド、ジデシルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、ジヘキシルジスルフィド、ジオクチルジスルフィド、ジデシルジスルフィド等のジアルキルジスルフィド類、チオ尿素、チオアセタミド等のチオカルボニル基を有する化合物、チオフェン等の硫黄含有芳香族化合物等。

(b) リン含有化合物・・・トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリデシルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド、ト

【0047】従って、前記一般式(3)で表される構造の好適な分子構造としては、例えばポリエチレングリコール類の11-メルカプトウンデカン酸エステルが挙げられ、中でも下記式(4)の11-メルカプトウンデカン酸MTEGエステルは最も好適な有機配位子の一例である。

【0048】

【化4】

リブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド、トリデシルホスフィンオキシド等のトリアルキルホスフィンオキシド類、トリフェニルホスフィンやトリフェニルホスフィンオキシド等の芳香族ホスフィンあるいは芳香族ホスフィンオキシド類等。

(c) 窒素含有化合物・・・ピリジンやキノリン等の窒素含有芳香族化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリデシルアミン、トリフェニルアミン、メチルジフェニルアミン、ジエチルフェニルアミン、トリベンジルアミン等の3級アミン類、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジフェニルアミン、ジベンジルアミン等の2級アミン類、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、フェニルアミン、ベンジルアミン等の1級アミン類、ニトリロ三酢酸トリエチルエステル等のアミノ基を有するカルボン酸エステル類等。

【0050】これら例示した補助的配位子のうち好ましいのは、メルカプトエタン、1-メルカプト- n -プロパン、1-メルカプト- n -ブタン、1-メルカプト- n -ヘキサン、メルカプトシクロヘキサン等の炭素数6以下のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール等のチオフェノール誘導体、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジブチルスルフィド等の総炭素数8以下のジアルキルスルフィド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド等の総炭素数8以下のジアルキルスルホキシド類等の硫黄含有化合物、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等の総炭素数24以下のトリアルキルホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等の総炭素数24以下のトリアルキルホスフィンオキシド類、トリフェニルホスフィンやトリフェニルホスフィンオキシド等の芳香族ホスフィンあるいは芳香族ホスフィンオキシド類等のリン含有化合物、及びピリジン等の窒素含有芳香族化合物であり、中でもメルカプトエタン、

1-メルカプト-n-ブタン等の炭素数4以下のメルカプトアルカン類、チオフェノール、4-メチルチオフェノール、4-tert-ブチルチオフェノール等のチオフェノール誘導体、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジブチルスルフィド等の総炭素数8以下のジアルキルスルフィド類、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド等の総炭素数8以下のジアルキルスルホキシド類等の硫黄含有化合物、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン等の総炭素数18以下のトリアルキルホスフィン類、トリエチルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド等の総炭素数18以下のトリアルキルホスフィンオキシド類、トリフェニルホスフィンやトリフェニルホスフィンオキシド等の芳香族ホスフィンあるいは芳香族ホスフィンオキシド類等のリン含有化合物が更に好適である。

【0051】[高分子マトリクス成分] 本発明の薄膜状成形体には、必要に応じて適当な高分子をマトリクス成分として添加しても構わない。しかし、該成形体中の半導体結晶粒子の含有量を可及的大きくする観点では、かかる高分子マトリクス成分の使用量は該成形体の通常0～30重量%、好ましくは0～15重量%、更に好ましくは0～5重量%程度とする。かかる高分子マトリクス成分の添加により、該成形体の機械的強度の向上や、後述する溶液塗布製膜法における溶液粘度を好適に調整することが可能となる場合がある。

【0052】与えられた薄膜状成形体におけるかかる高分子マトリクス成分の含有量は、例えば該高分子マトリクス成分の良溶媒（例えばテトラヒドロフラン、クロロホルム、あるいはN、N-ジメチルホルムアミド等が通常の高分子に好適に使用される）により該薄膜状成形体を抽出あるいは溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（略称GPC）により分離し、その構造の決定と定量が可能である。

【0053】かかる高分子マトリクス成分としては、例えば、ポリエチレンオキシド（又はポリエチレングリコール）、ポリプロピレンオキシド、あるいはエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体等のポリアルキレンオキシド類、PMMA等のアクリル系樹脂、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ビスフェノールAポリカーボネート等の芳香族ポリカーボネート樹脂、あるいはポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH樹脂）、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリN-ビニルホルムアミド、ポリN-ビニルアセトアミド、ポリビニルピリジン、ポリビニルオキサゾリン等の親水性ポリビニル高分子類等が挙げられる。これらの高分子マトリクス成分は複数種を混合して用いても構わない。これらのうち、前記のポリアルキレングリコール残基を含有する有機配位子を半導体結晶粒子に結合する場合に好適な高分子マ

トリクス成分は、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、あるいはエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体等のポリアルキレンオキシド類、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリN-ビニルホルムアミド等の親水性ポリビニル高分子類等であり、特にポリエチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、及びポリビニルアルコールの3種、あるいはこれらを適当な割合での混合は更に好ましく用いられる。

【0054】[半導体結晶粒子の製造方法] 前記の半導体結晶粒子は、従来行われている下記の半導体結晶の製造方法等、任意の方法を使用して構わない。

(a) 分子ビームエピタキシー法あるいはCVD法等の高真空プロセス。この方法により組成が高度に制御された高純度の半導体結晶粒子が得られるが、ホスフィンやアルシン等の有毒気体を原料とする場合があり、且つ高価な製造装置を要するので生産性の点で産業上の利用に制限がある。

(b) 原料水溶液を非極性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ該逆ミセル相中に結晶成長させる方法（以下「逆ミセル法」と呼ぶ）であり、例えばB. S. Zouら; Int. J. Quant. Chem., 72巻, 439 (1999) に報告されている方法である。汎用的な反応釜において公知の逆ミセル安定化技術が利用でき、比較的安価かつ化学的に安定な塩を原料とすることができ、しかも水の沸点を超えない比較的低温で行われるため工業生産に適した方法である。但し、下記のホットソープ法の場合に比べて現状技術では発光特性に劣る場合がある。

(c) 熱分解性原料を高温の液相有機媒体に注入して結晶成長させる方法（以下、ホットソープ法と呼ぶ）であり、例えば前記のKatarira著の文献に報告されている方法である。逆ミセル法に比べて粒径分布と純度に優れた半導体結晶粒子が得られ、生成物は発光特性に優れた有機溶媒に通常可溶である特徴がある。ホットソープ法における液相での結晶成長の過程の反応速度を望ましく制御する目的で、半導体構成元素に適切な配位力のある配位性有機化合物が液相成分（溶媒と配位子を兼ねる）として選択される。かかる配位性有機化合物の例としては、トリブチルホスフィン、トリヘキシルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリブチルホスフィンオキシド、トリヘキシルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド

(TOPO)、トリデシルホスフィンオキシド等のトリアルキルホスフィンオキシド類、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等のω-アミノアルカン類、ジメチルスルホキシドやジブチルスルホキシド等のジアルキルスルホキシド類等が挙げられる。これらのうち、トリブチルホスフィンオキシドやTOPO等

のトリアルキルホスフィンオキシド類やドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の炭素数12以上の ω -アミノアルカン類等が好適であり、中でもTOPO等のトリアルキルホスフィンオキシド類、及びヘキサデシルアミン等の炭素数16以上の ω -アミノアルカン類は最適である。

(d) 前記のホットソープ法と類似の半導体結晶成長を伴う溶液反応であるが、酸塩基反応を駆動力として比較的低い温度で行う方法が古くから知られている(例えばP. A. Jackson; J. Cryst. Growth, 3-4巻, 395頁(1968)等)。

【0055】かかる液相製造方法に使用可能な半導体原料物質としては、周期表第2~15族から選ばれる陽性元素を含有する物質と、周期表第15~17族から選ばれる陰性元素を含有する物質が挙げられる。例えば前記のホットソープ法では、ジメチルカドミウムやジエチル亜鉛等の有機金属類と、セレン単体をトリオクチルホスフィンやトリブチルホスフィン等の3級ホスフィン類に溶解させたものやビス(トリメチルシリル)スルフィド等のカルコゲニド元素化合物とを反応させる方法が知られている。また、前記(d)の溶液反応で例えば酸化亜鉛を製造する場合に、酢酸亜鉛と水酸化リチウムとをエタノール中で反応させる方法がL. Spanhelら; J. Am. Chem. Soc., 113巻, 2826頁(1991)において知られている。なお周期表第15族元素は、例えば理化学辞典(第4版、岩波書店、1987年)に記載の硫化ビスマスやテルル化ビスマスのように3価の陽性元素としても半導体を構成することが知られている。

【0056】半導体原料物質が複数種ある場合、これらをあらかじめ混合しておいても良く、あるいはこれらをそれぞれ単独で反応液相に注入しても良い。これら原料は、適当な希釈溶媒を用いて溶液にして使用しても構わない。

[有機配位子の半導体結晶粒子への結合方法] 前記の半導体結晶粒子に前記の有機配位子を結合させる方法に制限はないが、好適な方法として、前記のポリアルキレングリコール類の ω -メルカプト脂肪酸エステル(以下PAG-SHと略記)のような特に好適な有機配位子のメルカプト基(あるいはチオール基)の強力な配位力を利用した配位子交換反応が例示される。具体的には、前記のホットソープ法により得られるTOPO等の配位性有機化合物を表面に有する半導体結晶粒子をPAG-SHと液相で接触させる配位子交換反応が可能である。この場合、通常後述するような溶剤を使用した液相反応とするが、使用するPAG-SHが反応条件において液体である場合には、PAG-SH自身を溶媒とし他の溶剤を添加しない反応形式も可能である。

【0057】TOPOを主要有機配位子として有する半導体結晶粒子においてPAG-SHによる配位子交換反

応を実施する場合、過剰量のPAG-SHをエタノール中で加熱(例えば還流条件)しながら、例えば1~60分程度(通常30分以内程度)混合接触する方法が好適である。かかる反応においては、TOPOを主要有機配位子として有する半導体結晶粒子は最初エタノールに実質的に溶解しないが、PAG-SHによる配位子交換反応の進行によりエタノールに可溶化する。

【0058】これ以外に、例えば、X. Pengら; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 36巻, 145頁(1997)に記載の方法に準じてメタノール等アルコール類で行う方法、M. Bruchez Jr.ら; Science, 281巻, 2013頁(1998)に記載の方法に準じてジメチルスルホキシドとメタノール等アルコール類の混合溶媒中で行う方法、あるいはC. W. Warrenら; Science, 281巻, 2016頁(1998)に記載の方法に準じてクロロホルム等ハロゲン化溶剤中で行う方法も可能である。また、X. Pengら; J. Am. Chem. Soc., 119巻, 7019頁(1997)に報告されているように、ビリジン等の弱配位性化合物(通常溶媒として大過剰量用いる)含む液相にTOPOを主要有機配位子として有する半導体結晶粒子を分散してTOPOをまず除去する方法も応用可能である。即ちビリジン等の弱配位性化合物中でTOPOを除去する第一工程、次いで、PAG-SHを加える第二工程からなる二段階反応である。

【0059】前記のような方法で半導体結晶粒子表面に導入されるPAG-SHの結合量は、全有機配位子成分中の重量百分率(wt%)として、通常60~100wt%、好ましくは80~100wt%、更に好ましくは90~100wt%とする。かかる重量百分率は、与えられた薄膜状成形体を構成する成分をまず前記のGPC等の手法により分画し、分離された半導体結晶粒子が結合する有機配位子を、核磁気共鳴スペクトル(NMR)、赤外吸収スペクトル(IR)、元素分析、あるいは熱重量分析(TG)等の各種分析手法の組み合わせにより分析することにより見積もることが可能である。

【0060】かかる配位子交換反応は、酸化等の副反応を避けるため、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気において行うのが望ましい。また、遮光条件が好ましい場合もある。かかる配位子交換反応の後、半導体結晶粒子を単離するには、汙過、沈殿と遠心分離の併用、蒸留、昇華等の任意の方法を使用して構わないが、特に有効なのは、半導体結晶の比重が通常有機化合物より大きいことを利用した沈殿と遠心分離の併用であり、具体的には以下のように実施される。遠心分離は、配位子交換反応の生成物を含有する溶液(好適には反応溶媒であるエタノールをまず留去しトルエンに溶解し直す)を、PAG-SHを結合した半導体結晶粒子の貧溶媒(例えばn-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、イ

ソオクタン等の炭化水素を含む有機溶剤)中に投入し、生成する沈殿を含む懸濁液を遠心分離して行われる。得られた沈殿は、デカンテーション等により上澄み液と分離し、必要に応じ溶媒洗浄や再溶解と再沈殿/遠心分離を繰り返して精製度を向上させる。かかる再溶解の溶媒としてもトルエンが好適である。

【0061】「薄膜状成形体の製造方法」前記で説明した本発明の薄膜状成形体の製造方法に制限はないが、好適なのは該薄膜状成形体の構成成分(例えば有機配位子を結合した半導体結晶粒子と必要に応じて添加する高分子マトリクス成分や後述する改質剤)を溶解した溶液(以下「塗布溶液」と呼ぶ)を前記の任意の基板上に塗布する工程を含む方法(以下「溶液塗布製膜法」と呼ぶ)である。

【0062】前記の塗布溶液における該薄膜状成形体の構成成分の総和の濃度に制限はなく、かつ使用する溶媒の種類にもよるが、該溶液全量に対して通常5~95重量%、製膜性の点で好ましくは10~85重量%、更に好ましくは20~80重量%程度とする。該塗布溶液に使用する溶媒にも制限はないが、例えばテトラヒドロフラン(略称THF)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロピラン等の環状脂肪族エーテル類、エチルセロソルブ等の直鎖状脂肪族エーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール類、塩化メチレンやクロロホルム等のハロゲン化アルキル類、N,N-ジメチルホルムアミド(略称DMF)やN-メチルピロリドン(略称NMP)等のアミド系非プロトン性極性溶媒等が使用可能である。これら溶媒は複数種を混合して用いても構わない。有機配位子として前記のPAG-SHを使用する場合、好ましい溶媒はTHFや1,4-ジオキサン等の環状脂肪族エーテル類、エタノール、n-プロパノール、あるいはイソプロピルアルコール等の低級アルコール類であり、中でもTHFや1,4-ジオキサン等の環状脂肪族エーテル類に必要に応じてエタノールやイソプロピルアルコール等を併用するのが更に好ましい。特に、THFを必須溶媒として用いると非常に好適であるが、これは、THFが前記のPAG-SHと非常に良好な親和性と適度な蒸発能力を有することに起因するものと考えられる。

【0063】かかる溶液塗布製膜法は、公知の任意の塗布製膜形式、例えばスピンコーティング法、ディップコーティング法、ウェットティングフィルム法、スプレーコーティング法、ダイコーティング法、ドクターブレード法等を用いることができる。また、基板、塗布溶液、あるいは雰囲気が必要に応じて加熱しても構わない。更に、塗布製膜工程の雰囲気例えば吸湿や酸化劣化等を防止する目的で乾燥空気や乾燥窒素等の制御された雰囲気

気としても構わず、溶媒の蒸発速度の制御等の目的で必要に応じて送風措置を併用しても構わない。

【0064】これら任意の塗布製膜形式において、1回の塗布製膜を終了した後、更にその上に塗布製膜を行ってゆく多重製膜を行っても構わず、その際、毎回の製膜において使用する塗布溶液の濃度や溶媒組成、あるいは前記の各種製膜温度条件を変化させても構わない。更に、かかる多重製膜における各製膜において、必要に応じて前記の薄膜状成形体の構成成分の組成自体を変化させて、多重組成成形体とすることも可能である。かかる多重組成成形体は、例えば屈折率が薄膜状成形体の深さ方向に変化した傾斜構造膜として非常に好適である。かかる多重製膜において、塗布された膜中の溶媒が任意量残留した状態で次の製膜を行っても構わない。

【0065】例えばスピンコーティング法を用いる場合、回転数は塗布溶液の粘度にもよるが通常100~10000回転/分、好ましくは500~8000回転/分、更に好ましくは1000~6000回転/分程度とする。前記の多重製膜をスピンコーティング法で行う場合には、2回目以降の製膜をやや速い回転数とすると好適な場合があるが、これは、既存の塗布膜上では塗布溶液の親和性(濡れ性)が初期基板表面よりも向上するため流延性が悪くなることによる。スピンコーティング法においては、基板上に塗布溶液を印加する滴下点を基板の任意箇所に複数箇所設けても構わない。

【0066】前記の塗布溶液の溶液粘度に制限はなく、これは塗布製膜形式や温度条件等により最適値が変動するが、通常、23℃における粘度として0.5~500 mPa・秒、好ましくは1~3000 mPa・秒、更に好ましくは10~1000 mPa・秒程度に調整される。前記の多重製膜を行う場合には、前記同様の流延性の理由で2回目以降に使用する塗布溶液の溶液粘度を低くすると好適な場合がある。

【0067】かかる溶液塗布製膜法において、製造される薄膜状成形体が本発明の目的を著しく逸脱しない限りにおいて、塗布溶液に任意の改質剤を加えても構わない。かかる改質剤としては、例えば酸化防止剤、熱安定剤、あるいは光吸収剤等の安定剤類、ガラス繊維、ガラスビーズ、マイカ、タルク、カオリン、粘土鉱物、炭素繊維、カーボンブラック、黒鉛、金属繊維、金属粉等のフィラー類、帯電防止剤、可塑剤等の添加剤類、顔料や染料等の着色剤類等が例示される。

【0068】その他の可能な成型方法として、例えば、溶融成型法、あるいは半導体結晶粒子の堆積した層を高压で押し固めるプレス成型法等も挙げられる。

「薄膜状成形体の用途」以下、本発明の薄膜状成形体の特に重要な用途について説明する。

(1) 超解像膜

本発明の薄膜状成形体は光ディスク等の光記録媒体に設けられる超解像膜に使用される。本発明における「超解

像」なる術語は、前記の公開特許公報にも解説されているように、例えば光ディスクにおけるデータの読み出しあるいは書き込み（以下「データの読み書き」と短縮する）において、その解像度、即ち単位記録領域の面積をデータの読み書きに使用する入射光ビームの元の径よりも小さくして記録密度の向上を図る技術概念を意味する。

【0069】前記の光吸収飽和特性とは、前記の半導体結晶粒子が吸収する特定波長の光（以下「入射光」と呼ぶ）を入射した場合に、該特定波長における半導体結晶の吸光度が該入射光強度の増大により減少する特性を意味する。かかる光吸収飽和特性は、定性的には、入射光強度の増大（即ち入射光における光子数の増大）により吸光に関与する励起準位への電子の励起頻度が増大し、このため該励起準位の電子存在確率も増大し、その結果該励起準位への電子遷移確率が減少する現象と理解される。該入射光強度が十分大きい場合には、もはや実質的に吸光が起こらない状態が想定されるので、かかる現象は「光吸収飽和」と呼ばれる。

【0070】一般に、半導体結晶粒子の基礎吸収の低エネルギー端（以下「基礎吸収端」と呼ぶ）よりもわずかに低エネルギーのところに、エキシトンの生成により生じるエキシトン準位への吸収帯が現れる。基礎吸収は、図1のスペクトル概念図におけるa（細い実線）のように吸収端Eから高エネルギー側に連続した吸光スペクトルを与えるが、エキシトン準位は、エネルギー的に孤立しているので、吸収端Eよりわずかに低エネルギーのところに鋭いエキシトン吸収帯（b；太い実線）を与える。そして、基礎吸収とエキシトン吸収帯の合成スペクトル（c；破線）が実際には観測される。

【0071】本発明における光吸収飽和特性に関わる電子励起は、前記の半導体結晶粒子の任意のエネルギー準位間での電子遷移により生じるもので構わないが、特定の入射光波長にエネルギーを集中して効率的に光吸収飽和特性を発現せしめることがエネルギー効率上望ましい。換言すれば、入射光としては、白色光のような幅広い波長範囲にエネルギーが分散している光よりも、レーザーのような単一波長の光を使用することが望ましい。前記のエキシトン吸収帯は、基礎吸収帯に比べて非常に狭い波長幅を有するので、レーザー入射光による光吸収飽和に最適である。

【0072】前記の光吸収飽和特性は、入射光強度があるしきい値を越えると急に発現することが実用的な超解像特性としては理想的である。また、その時の吸光度変化ができるだけ大きいことが望ましい。超解像膜の作動原理の理想的な場合を、図2に模式的に示す。前記の公開特許公報にも解説されているように、入射光ビーム断面（通常円形である）での光強度分布は、該ビーム断面の直径上で、通常、例えばガウス分布のように中心付近に強度のある分布を有する。図2において斜線を施した

bは入射光ビームでありb中の矢印が該ビームの進行方向を表す。（ア）は、入射光強度 I_1 が小さいため超解像膜aの光吸収飽和を惹起できず、該ビームは超解像膜aに吸収されるので透過できない。一方図2における（イ）は、入射光強度が光吸収飽和を起こす臨界入射光強度 I_c を越えているため、入射光ビームの中で強度が I_c を越えている中心部（直径 W_2 ）でのみ超解像膜aの光吸収飽和を惹起して超解像膜を透過する。従って、元の入射光ビームの直径 W_1 が超解像膜により直径 W_2 に絞られたことになる。

【0073】本発明の与える超解像膜においては、前記図2の理想的な場合のように、入射光強度が前記の臨界入射光強度 I_c 以上で直ちに吸光度がゼロになる必要はなく、実用的に使用可能な超解像特性、即ち実用的に検出利用可能な吸光度の差を発現すればよい。例えば、図3の概念的な超解像膜の吸光度の入射光強度依存性曲線のように、入射光強度が十分に小さい場合の吸光度 A_0 と臨界入射光強度 I_c の場合の吸光度 A_c との差（ $A_0 - A_c$ ）が実用的に検出利用可能であればよい。かかる吸光度の差（ $A_0 - A_c$ ）の A_0 に対する割合（ $(A_0 - A_c) / A_0$ ）は理想的には1であるが、通常0.1以上、好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.5以上とする（逆に言えば、本発明の超解像膜が実用的に作動するための臨界入射光強度 I_c はこのように定義される）。また、入射光強度が該臨界入射光強度 I_c を越えて十分に大きい場合の超解像膜の吸光度は零である必要はなく、図3に示すように、一定の値 A_L に収束しても構わない。

【0074】本発明の与える超解像膜が光吸収飽和特性を発揮するに当たり、これにより起きる吸光度が低下する領域の形状に制限はない。例えば、図4は図2（イ）と同様に入射光強度が臨界入射光強度 I_c を越えているため、入射光ビームの中心部で超解像膜aの光吸収飽和を惹起している状態の模式図であるが、臨界入射光強度 I_c を越えたビーム直径 W_2 内部の領域でもその周辺部分は比較的光強度が小さいため十分な吸光度低下を起こさない場合には、超解像膜中での入射光強度の減衰により超解像膜の深さ方向に吸光度低下領域の径の縮小が起き、その結果、超解像膜の下面に達する透過ビーム直径が W_2 からさらに絞られた W_3 となる場合があり得る。このように、超解像膜の光吸収飽和特性と厚み、及び入射光ビーム強度の設計により更に好適な超解像特性が可能である場合があるが、かかる場合も本発明の超解像膜が達成可能な機能に含まれる。

【0075】以上の説明からわかるように、本発明の薄膜状成形体を超解像膜に応用する場合、該成形体が含有する半導体結晶粒子のエキシトン吸収帯ピーク波長での吸光度がある程度大きくないと、検出可能な光吸収飽和が得られない場合がある。従って、かかる用途においては、該エキシトン吸収帯ピーク波長における吸光度を、

通常0.1以上、好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.5以上とする。但し、かかる吸光度の値は、23℃の薄膜状成形体の面の垂直方向から該エキシトン吸収帯ピーク波長の入射光（光吸収飽和の発現を避けるため出力は通常0.3mW以下程度、好ましくは0.1mW以下とする）を印加して測定されるものである。

【0076】本発明の薄膜状成形体を超解像膜に応用する場合に好適に使用される半導体結晶粒子は前記したようにCdSやZnSeであり、例えばZnS等のより大きなバンドギャップを有する半導体結晶のシェルを設けたコアシェル型粒子とすると、量子効果に基づくエキシトン吸収挙動が安定化する場合があるので好ましい。かかる半導体結晶粒子の該超解像膜中の含有量は、通常10～60体積%、光吸収飽和の検出性と膜の機械的強度から好ましくは20～55体積%、更に好ましくは25～50体積%程度とする。

【0077】かかる超解像膜の膜厚には有効な光飽和吸収が検出できる限りにおいて制限はないが、通常50～10000nm、好ましくは100～5000nm、更に好ましくは150～3000nm程度とする。また、該膜厚の分布は超解像特性が膜の全域にわたって可及的均一に生じることが望ましいので、標準偏差として通常20%以下、好ましくは10%以下程度とする。膜の表面は、光散乱による光線透過率の低下を抑制するために可及的平滑であることが望ましい。

（2）紫外線吸収膜

本発明の薄膜状成形体は、含有する半導体結晶粒子が紫外領域に吸収を有する場合には紫外線吸収膜として利用される。かかる紫外線吸収膜は、太陽光等の紫外線を吸収して透過を抑制あるいは遮蔽する必要がある透明な部材、例えば自動車、航空機、建造物の窓ガラスやサングラスのレンズ等の表面に密着成形された形態で例えば使用されるので、可視領域での透明性や無色性を有することが望ましい。従って、かかる用途に用いられる薄膜状成形体が含有する半導体結晶粒子は、その吸収スペクトルの長波長側吸収端の波長が400nm以下であることが望ましい。かかる目的に好適な半導体結晶粒子としては、例えば前記の酸化チタン類、酸化ジルコニウム（ZrO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、硫化亜鉛（ZnS）等が例示される。

【0078】紫外線吸収能力の点では、薄膜状成形体中の半導体結晶粒子の含有量は可及的大きいことが望ましいが、通常10～60体積%、紫外線吸収能力と膜の機械的強度から好ましくは20～55体積%、更に好ましくは30～50体積%程度とする。なお、前記の薄膜状成形体中の半導体結晶粒子の含有量が大きくなると、紫外線吸収膜としての硬度が大きくなる副次的な特徴が現れるので、窓ガラスやレンズの表面硬度が必要な場合に好適となる。

【0079】かかる紫外線吸収膜の膜厚には、有効な紫

外線吸収能力を発揮する限りにおいて制限はないが、通常0.05～2000μm、好ましくは0.1～1000μm、更に好ましくは0.5～500μm程度とする。また、該膜厚の分布は目的の透明部材の機能に応じて自由に設計して構わない。膜の表面は、光散乱による光線透過率の低下を抑制するために可及的平滑であることが望ましいが、目的に応じて適当な凹凸を設けても構わない。

（3）反射制御膜

本発明の薄膜状成形体は、その透明性と含有する半導体結晶粒子の高屈折率を利用した反射制御膜として利用される。かかる反射制御膜は、ディスプレイパネル、レンズ、プリズム、あるいは窓ガラス等の透明部材表面に設けられ、該透明部材表面での光反射の抑制等の効果を発揮する。かかる目的に好適な半導体結晶粒子としては、例えば前記の酸化チタン類、酸化ジルコニウム（ZrO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、硫化亜鉛（ZnS）等が例示される。

【0080】薄膜状成形体の高屈折率化の点では、薄膜状成形体中の半導体結晶粒子の含有量は可及的大きいことが望ましいが、通常10～60体積%、高屈折率化と膜の機械的強度から好ましくは15～50体積%、更に好ましくは20～45体積%程度とする。実用的には、ナトリウムD線波長での23℃における薄膜状成形体の屈折率を通常1.6以上とし、好ましくはこの値は1.7以上、更に好ましくは1.8以上、最も好ましくは1.9以上とする。なお、前記の薄膜状成形体中の半導体結晶粒子の含有量が大きくなると、反射制御膜としての硬度が大きくなる副次的な特徴が現れるので、前記の透明部材の表面硬度が必要な場合に好適となる。

【0081】本発明の与える反射制御膜の表面には、例えばPMMAやシリカ等の屈折率の比較的小さな材料による膜を設けても構わない。かかる低屈折率膜の設置により優れた反射防止機能が発現する場合があります好適である。特にシリカ膜の表面への形成は、その優れた表面硬度による機械的外力（例えば摩擦や擦過傷）への保護機能層としての機能も有用である。

【0082】かかる反射制御膜の膜厚には、有効な反射制御能力を発揮する限りにおいて制限はないが、通常0.05～500μm、好ましくは0.1～100μm、更に好ましくは0.2～10μm程度とする。また、該膜厚の分布は目的の透明部材の機能に応じて自由に設計して構わない。膜の表面は、光散乱による光線透過率の低下を抑制するために通常可及的平滑であることが望ましいが、目的に応じて適当な凹凸を設けても構わない。

（4）光導波路

本発明の薄膜状成形体は、その透明性と含有する半導体結晶粒子の高屈折率等を利用した光導波路として利用される。かかる光導波路は、光通信における光コネクタや

光増幅器として利用される。本発明の与える光導波路のナトリウムD線波長での23℃における屈折率は通常1.6以上とするので、クラッド(外套)材料として高価なフッ素原子含有樹脂等を用いずPMMA(屈折率1.49)等の汎用の樹脂材料を例えば溶液塗布法により容易に適用することが可能となる。該光導波路の屈折率は、好ましくは1.7以上、更に好ましくは1.75以上とする。

【0083】かかる目的に好適な半導体結晶粒子としては、例えば前記の酸化チタン類、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)等が例示される。薄膜状成形体の高屈折率化の点では、薄膜状成形体中の半導体結晶粒子の含有量は可及的大きいことが望ましいが、通常10~60体積%、高屈折率化と膜の機械的強度から好ましくは15~55体積%、更に好ましくは20~50体積%程度とする。

【0084】かかる光導波路の通常の膜厚は、高屈折率性を利用する点で前記の反射制御膜の記述と同一である。該膜厚の分布は目的の透明部材の機能に応じて自由に設計して構わない。膜の表面は、光導波路内部壁面での全反射条件を確保するためには可及的平滑であることが望ましいが、目的に応じて適当な凹凸を設けても構わない。

(5) 識別機能印刷面

本発明の薄膜状成形体は、その透明性と含有する半導体結晶粒子に固有の光吸収あるいは発光スペクトル(以下「吸発光スペクトル」と呼ぶ)を利用した識別機能印刷面として利用される。ここで言う識別機能印刷面とは、印刷面を該吸発光スペクトルの測定により検出し、しかも該吸発光スペクトル固有の形状により該印刷面が偽造されたものでないことを識別してその印刷物の真偽を判定することを目的とする印刷面である。半導体結晶粒子を含有する従来の組成物薄膜の印刷面に比べて、本発明の与える該印刷面の特徴は、非常に高濃度の半導体結晶粒子を含有しているためその吸発光スペクトル強度が大きい(即ちSN比が高い)ので前記の印刷面の検出性と真偽判定性に優れる点、及び透明性と表面硬度等の機械的物性に優れる点にある。

【0085】かかる半導体結晶粒子の吸発光スペクトルの最大の特徴は、半導体結晶の選択と粒径の制御により精密に吸発光スペクトル形状を制御できる点にある。従って、特定の塗布面にある特定の製造ロットの半導体結晶粒子を使用すれば、その吸発光スペクトルをあらかじめ記録保存しておき、該塗布面の吸発光スペクトルを検出しかつ該スペクトル形状を照合することにより、あたかも指紋照合による個人の特定(以下「指紋性」と呼ぶ)のように該塗布面を厳密に特定可能である。

【0086】かかる「指紋性」の源泉は、前記の半導体結晶粒子は化学構造と吸発光特性が一義的に決まる色素等の分子ではない点にある。即ち、一定製品の再現を

意図した複数の製造ロット間の半導体結晶粒子で、厳密に同一の吸発光スペクトルを示すものを再現することは事実上困難である(以下「厳密再現の不可能性」と呼ぶ)、ということである。かかる厳密再現の不可能性は、異なる製造方法で得られたある特定の分子構造が、ある一定環境において、原理的に厳密に同一の吸発光スペクトルを示すことと対照的であり、実際に、例えば同一品種の合成樹脂材料の物性の製造ロット間での差等、単一分子で構成されていない材料において普遍的に起こり得ることである。かかる厳密再現の不可能性が前記の半導体結晶粒子において起きる理由は、その吸発光スペクトルが、現状技術では人為的に制御しきれない要因、例えば半導体結晶表面の結晶欠陥や結晶格子の歪み、半導体結晶の厳密な立体形態の変動(例えば、球状か楕円球状であるか、あるいは結晶面平面や結晶面終端の段差の不確定性、等)、有機配位子の結合数や結合の化学構造、等により影響を受ける点にある。

【0087】本発明が与えるかかる識別機能印刷面は、例えば、金融機関等で使用される各種キャッシュカードやクレジットカード、ホテル等の客室で使用されるカードキー、あるいはパスポートや各種身分証明書等の偽造防止と真偽判定の必要のある各種カード類に設けられる印刷面として非常に有用である。特に、本発明の薄膜状成形体の優れた透明性と大きな吸光度を生かす方法として、例えば図5に模式的に示すようにカード基板の一部を透明な非晶性材料で構成し、該透明部分の上に該識別機能印刷面を設け、光透過率測定により高い検出感度で吸光スペクトルの照合を行う方法が例示できる。但し、図5においてaはカード基板を、bはカード基板のうち透明な非晶性材料で構成された部分を、cは識別機能印刷面(この場合文字)をそれぞれ表す。かかる方法に用いられる前記の非晶性材料としては、シリカガラス(又は石英ガラス)等の無機ガラス類、ポリメチルメタクリレート(通称PMMA)等のアクリル樹脂類、ポリスチレン等のスチレン樹脂類、ビスフェノールAポリカーボネート等の芳香族ポリカーボネート樹脂類等の非晶性合成樹脂、硬化型アクリル樹脂等が好適に使用される。なお、かかる非晶性材料の使用は、該カード基板の全体に及ぶ必要はなく、少なくとも該印刷面の直下の基板部分に使用される。従って、該基板は、機械的強度、成形性、経済性等の必要に応じて、複数の材料により任意に構成されていて構わない。

【0088】かかる識別機能印刷面の用途に好適な半導体結晶粒子としては、例えば前記の酸化チタン類、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化亜鉛(ZnS)等が環境安全性の点で優れており、一方実用的に重要な紫外~近赤外の波長領域での吸発光スペクトルを与える点ではCdSe、CdS、ZnSe、GaN等も好適である。

【0089】かかる識別機能印刷面に本発明の薄膜状成

形体を利用する場合、含有される半導体結晶粒子のエキシトン吸収帯ピーク波長における吸光度を、通常0.1以上、検出感度の点から好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.5以上とする。但し、かかる吸光度の測定方法は前記の超解像膜における記述と同一である。また、該半導体結晶粒子の含有量は、通常10～60体積%、検出感度と膜の機械的強度から好ましくは20～50体積%、更に好ましくは25～45体積%程度とする。

【0090】かかる識別機能印刷面の膜厚には有効な印刷面の検出ができる限りにおいて制限はないが、通常0.05～1000 μ m、好ましくは0.1～500 μ m、更に好ましくは0.5～100 μ m程度とする。また、該印刷面の膜厚の分布は目的に応じて自由に設計して構わず、その表面は光散乱による光線透過率等の低下を抑制するために可及的平滑であることが望ましいが、目的に応じて適当な凹凸を設けても構わない。

【0091】該印刷面の吸発光スペクトルの前記の「指紋性」増強（スペクトル形状の多様性）の点で、複数種の半導体結晶粒子の併用が有効である。これは、かかる複数種を同一溶液に溶解しての塗布、あるいは別々の溶液としての多重溶液塗布（即ち多重印刷）のいずれにより実施しても構わない。例えば、10種類の異なる吸発光スペクトルを有する半導体結晶粒子をそれぞれある濃度で溶解した10種類の塗布溶液を用意し、これらの任意2種の溶液を同容量混合するとする。これにより得られる互いに異なる吸発光スペクトルを有する半導体結晶粒子の溶液は55種類になる。ここに更に濃度変化によるバリエーションを得る目的でそれぞれの組み合わせについて容量混合比を例えば1:3、2:2、及び3:1の3種作ると、145種類の互いに異なる吸発光スペクトルを有する半導体結晶粒子の溶液を得ることになる。前記の10種類の原料溶液から任意3種以上の組み合わせを同様に考えた場合には、飛躍的に多数の互いに異なる吸発光スペクトルを有する半導体結晶粒子の溶液を得ることは言うまでもない。

【0092】なお、前記の「指紋性」を与える物性として、半導体結晶粒子の吸発光スペクトル以外に、本発明の薄膜状成形体の有する任意の物性を利用して構わない。例えば、本発明の薄膜状成形体固有の屈折率を利用することも可能である。例えば、本発明の与えるある識別機能印刷面に、一定波長の光が全反射する臨界入射角近傍条件で入射する真偽判定手段をとった場合、屈折率の異なる偽造印刷面での該入射光の透過を検出することが可能である。これら任意の物性の利用は、複数物性を組み合わせて検出判定基準を厳しくすることも可能である。

【0093】膨大な種類の前記の吸発光スペクトルの照合は、各スペクトルデータをあらかじめコンピュータに記憶させておき、オンラインで迅速照合作業を行うこと

が可能である。

【0094】

【実施例】以下に実施例により本発明の具体的態様更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、原料試薬は、特に記載がない限り、Aldrich社より供給されたものを精製を加えず使用した。但し、無水メタノールと無水n-ブタノールは共にAldrich社より供給された無水（「Anhydrous」）グレードを使用した。精製トルエンは、純正化学（株）から供給されたものを濃硫酸、水、飽和重曹水、更に水の順序で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥次いで濾紙で濾過し、五酸化二リン（ P_2O_5 ）を加えてそこから大気圧にて直接蒸留して得た。

【0095】〔測定装置と条件等〕

（1）核磁気共鳴（NMR）スペクトル：日本電子社製JNM-EX270型FT-NMR（ 1H ：270MHz、 ^{13}C ：67.8MHz）。溶媒は特に断らない限り重水素化クロロホルムを溶媒として使用し、テトラメチルシランを0ppm対照として23℃にて測定した。

（2）赤外吸収（IR）スペクトル：日本分光工業社製FT/IR-8000型FT-IR。23℃にて測定した。

（3）X線回折（XRD）スペクトル：リガク（株）製RINT1500（X線源：銅K α 線、波長1.5418Å）。23℃にて測定した。

（4）透過型電子顕微鏡（TEM）観察：日立製作所（株）製H-9000UHR型透過電子顕微鏡（加速電圧300kV、観察時の真空度約 7.6×10^{-9} Torr）にて行った。

（5）光励起発光（PL）スペクトル：日立製作所（株）製F-2500型分光蛍光光度計にて、スキャンスピード60nm/分、励起側スリット5nm、蛍光側スリット5nm、フォトマル電圧400Vの条件で、光路長1cmの石英製セルを用いて測定した。

（6）熱重量分析（TG）：セイコーインスツルメンツ（株）製TG-DTA320により、200mL/分の窒素気流下、アルミニウム皿の上で、昇温速度は10℃/分、140℃で保温30分次いで最高設定温度590℃（サンプル直下の実測温度は602～603℃程度）で保温120分の条件で行った。

【0096】合成例1〔11-メルカプトウンデカン酸MTEGエステルの合成〕

11-メルカプトウンデカン酸（1.70g）と東京化成（株）から供給されたトリエチレングリコールモノメチルエーテル（以下MTEGと略記：50mL）、及び濃硫酸（国産化学（株）；5滴）を乾燥窒素雰囲気下のフラスコ内に混合し、60℃で攪拌しながら30mmHg以下の圧力での減圧脱水を延べ約36時間行った。反応液を大量の水に攪拌しながら徐々に加えて得た析出物

をn-ヘキサン/酢酸エチル(5/1容量比、共に純正化学(株))混合溶媒で抽出し、この有機相を飽和重曹水、次いで水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥後濾過して濃縮し、室温で真空乾燥した。この生成物の密度は23℃において1.009であった。またこの生成物は、IRスペクトルにおいて1730 cm⁻¹にエステル基、及び2870 cm⁻¹のピークと2820 cm⁻¹の肩を含む3050~2650にかけてのブロードな領域にTEGME由来の炭化水素構造にそれぞれ帰属される吸収帯を与えたことから、前記式(4)の構造の11-メルカプトウンデカン酸MTEGエステル(以下HS-MTEGと略記)の生成を確認した。

【0097】合成例2 [CdS結晶粒子の合成]

乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で、トリブチルホスフィン(以下TBPと略記; 5.625 g)、ジメチルカドミウムの10重量% n-ヘキサン溶液(1.40 g)、及びビス(トリメチルシリル)スルフィド(0.0825 mL)をガラス瓶中にて混合し、ゴム栓(Adrich社から供給されるセプタム)で封をした(この混合液を以下「原料溶液A」と呼ぶ)。この原料溶液Aとは別に、反応容器として、空冷式のリービッヒ還流管と反応温度調節のための熱電対を装着した無色透明のバイレックス(登録商標)ガラス製3口フラスコ(内容積100 mL)をアルミニウム箔で表面を覆って遮光し、トリオクチルホスフィンオキシド(以下TOPOと略記; 12 g)を入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら150℃で3時間減圧乾燥した。この間、乾燥アルゴンガスで内部を大気圧に復圧し次いで再度減圧する内部雰囲気置換操作を3回行った。その後300℃に昇温し同様の内部雰囲気置換操作を3回行って最後に乾燥アルゴンガス雰囲気とし、更に30分加熱を継続した時点で、前記の原料溶液Aを注射器で一気に注入し、この時点を実験の開始時刻とした。反応開始20分後に熱源を除去し約50℃に冷却された時点で無水メタノール(1.2 mL)を加えて希釈し室温まで放冷した。この反応液を乾燥窒素雰囲気において、無水メタノール(45 mL)中に注入して室温で5分間攪拌し、不溶物を生じさせた。この不溶物を遠心分離(3000 rpm)し、デカンテーションにより上澄み液を除去して黄色い固体を得た。この固体は精製トルエン(2 mL)に溶解し、無水メタノール(30 mL)中に注入し、室温で15分間攪拌して前記同様の遠心分離とデカンテーションにより黄色い固体沈殿を分離した。この固体を室温で乾燥窒素気流下乾燥後、室温で一晩真空乾燥して黄色固形粉体(84.8 mg)を得た。こうして得た黄色固形粉体はトルエンに可溶であり、その溶液は波長365 nmの水銀灯の紫外線照射により白色の発光を与えた。また、XRDスペクトルにおいて、Wurtzite型CdS結晶に帰属される回折ピークを与えることからCdS結晶であることが確認される。

【0098】合成例3 [ZnSシェルを有するコアシェル型CdS結晶粒子の合成]

合成例2で得たCdS結晶粒子の黄色固形粉体(60.0 mg)をトリオクチルホスフィン(以下TOPと略記; 0.62 g)とガラス瓶中にて混合し、合成例2の記載同様にセプタムで封をした(この混合液を以下「原料液B」と呼ぶ)。一方、前記のグローブボックス内で、ジエチル亜鉛の1モル濃度n-ヘキサン溶液(0.75 mL)、ビス(トリメチルシリル)スルフィド(0.1574 mL)、及びTOP(5 mL)をガラス瓶中にて混合して溶液とし、前記同様にセプタムで封をした(この混合液を以下「原料溶液C」と呼ぶ)。別途、反応系として内容積50 mLの褐色ガラス製の3口フラスコ中にTOPO(6.2 g)を入れ、140℃で110分間減圧乾燥した。次いで該反応系内温を100℃とし、合成例2の記載同様の乾燥アルゴンガスによる内部雰囲気置換操作を1回行った後、前記の原料液Bに約0.5 mLのn-ヘキサンを加えて溶液とし、これを反応系に注射器で加え、原料液Bの入っていたガラス瓶内壁をn-ヘキサン(2 mL)で洗った洗液を同様に反応系に加えた。反応系はその後90分間減圧してn-ヘキサンを留去した。次いで反応系内温を210℃とし、前記の乾燥アルゴンガスによる内部雰囲気置換操作を3回行い、ここに前記の原料溶液Cを29分間で滴下した後、反応系の温度設定を90℃として約40分間かけて反応系内温を90℃に到達せしめ、熱源を除去して乾燥アルゴンガス雰囲気下室温で一晩放置した。翌日、反応系を更に90℃で4時間加熱し、60℃まで放冷したところで無水n-ブタノール(3.3 mL)を加えて室温まで冷却した。この反応液を合成例1同様に無水メタノール(35 mL)中に室温で注入し5分間攪拌した。これを遠心分離(4000 rpm)したところ上澄み液と黄色い沈殿物を得たので、デカンテーションにより該沈殿物を分取しこれを精製トルエン(2 mL)に溶解した。このトルエン溶液を無水メタノール(20 mL)中に室温で注入し5分間攪拌した後、遠心分離(4000 rpm)したところ上澄み液と黄色い固体沈殿物を得た。該固体沈殿物をデカンテーションにより分取し、再度精製トルエン(2 mL)に溶解し、無水メタノール/無水n-ブタノールの1/1容量比混合液(20 mL)中に室温で注入し5分間攪拌した後、遠心分離(3000 rpm)し、上澄み液をデカンテーションにより除去して黄色い固体沈殿物を得た。この固体を室温で乾燥窒素気流下乾燥し、室温で一晩真空乾燥して黄色固形粉体(81.4 mg)を得た。こうして得た黄色固形粉体はクロロホルムに可溶であり、その溶液は波長365 nmの水銀灯の紫外線照射によりオレンジ色の発光を与えた。この半導体結晶粒子を、以後CdS/ZnS-TOPと略記する。合成例2のCdS結晶粒子が白色発光を与えたのに

対してCdS/ZnS-TOPOは発光帯分布がオレンジ色域に狭くなっているため、ZnSシェルがCdSコア表面に形成されたため、該コア結晶の表面準位からのいろいろな波長での発光がなくなったものと推定された。

【0099】合成例4 [CdSe結晶粒子の合成]

空冷式のリービッヒ還流管と反応温度調節のための熱電対を装着した無色透明のパイレックスガラス製3口フラスコにトリオクチルホスフィンオキシド（以下TOPOと略記；4 g）を入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら乾燥アルゴンガス雰囲気中で360℃に加熱した。別途、前記合成例で使用したグローブボックス内で、セレン（単体の黒色粉末；0.1 g）をトリブチルホスフィン（以下TBPと略記；6.014 g）に溶解した液体に更にジメチルカドミウム（Strem Chemical社；97%；0.216 g）を混合溶解した原料溶液Dを、前記合成例同様にセプタムで封をしアルミニウム箔ですき間なく包んで遮光したガラス瓶中に調製した。この原料溶液Dの一部（2.0 mL）を、前記のTOPOの入ったフラスコに注射器で一気に入注し、この時点をもって反応の開始時刻とした。反応開始20分後に熱源を除去し約50℃に冷却された時点で精製トルエン（2 mL）を注射器で加えて希釈し、無水メタノール（10 mL）を注入して不溶物を生じさせた。この不溶物を遠心分離（3000 rpm）し、デカンテーションにより上澄み液を除去して分離し、室温にて約14時間真空乾燥して固形粉体を得た。

【0100】この固形粉体のXRDスペクトルにおいて、Wurtzite型CdSe結晶の002面及び110面に帰属される回折ピークを観測したことからCdSeナノ結晶の生成を確認した。また、このCdSeナノ結晶の平均粒径は、TEM観察によれば約4 nmであった。このCdSeナノ結晶は、精製トルエン溶液において、366 nm波長の励起光を照射すると赤色の発光帯（ピーク波長595 nm、半値幅43 nm）を与えた。

【0101】合成例5 [ZnSシェルを有するコアシェル型CdSe結晶粒子の合成]

B. O. Dabbousiら；J. Phys. Chem. B, 101巻, 9463頁（1997）に記載の方法に準じて行った。これを以下説明する。乾燥アルゴンガス雰囲気中の褐色ガラス製の3口フラスコ中にTOPO（15 g）を入れ、減圧下130～150℃での熔融状態で約2時間攪拌した。この間、残留する空気や水分を置換する目的で、乾燥アルゴンガスにより大気圧に復圧する操作を数回行った。温度設定を100℃として約1時間後、合成例4で得たCdSe結晶粒子の固形粉体（0.094 g）のTOP（1.5 g）溶液を加えて、CdSeナノ結晶を含む透明溶液を得た。これを100℃の減圧下で更に約80分間攪拌後、温度を180℃に

設定して乾燥アルゴンガスで大気圧に復圧した。別途、前記比較例で使用したグローブボックス内で、ジエチル亜鉛の1 N濃度n-ヘキサン溶液（1.34 mL；1.34 ミリモル）とビス（トリメチルシリル）スルフィド（0.239 g；1.34 ミリモル）をとTOP（9 mL）に溶解した原料溶液Eを、セプタムで封をしアルミニウム箔ですき間なく包んで遮光したガラス瓶中に調製した。この原料溶液Eを、注射器により、前記の180℃のCdSe結晶粒子を含む透明溶液に20分間かけて滴下し、90℃に降温後約1時間攪拌を継続した。室温で約14時間静置した後、再び90℃で3時間加熱攪拌した。熱源を除去し、n-ブタノール（8 mL）を反応液に加えて室温まで冷却して、透明な赤色溶液を得た。この赤色溶液には、原料のビス（トリメチルシリル）スルフィド等の硫黄化合物の臭気はなく、代わりにセレン特有のニラ様臭気があった。合成例4で得たCdSeナノ結晶の溶液にはこのようなセレン臭はなかったので、該CdSe結晶粒子表面での意図した硫化物生成反応の進行とともに、該表面における硫黄原子によるセレン原子の置換反応等何らかの機構によるセレンの遊離があったものと推測され、前記文献記載同様にZnSシェルを有するCdSe結晶粒子が生成したものと考えられた（以下これをCdSe/ZnS-TOPOと略記する）。

【0102】この赤色溶液の一部（8 mL）を、乾燥窒素気流下、室温で無水メタノール（16 mL）中に滴下し20分間攪拌を継続する沈殿操作により赤色不溶物を得た。この赤色不溶物を合成例2同様に遠心分離及びデカンテーションにより分離し、精製トルエン（14 mL）に再溶解した。この再溶解トルエン溶液を用いて、再び同様の沈殿操作、遠心分離、及びデカンテーションの一連の精製操作を行って固体生成物を得た。この固体生成物は、1 mLの精製メタノールと振り混ぜて洗浄後、デカンテーションで分離した。この固体生成物は透明赤色の精製トルエン溶液を与え、ここに468 nm波長の励起光を照射するとオレンジ色の発光帯（ピーク波長597 nm、半値幅41 nm）を与えた。この発光は同程度の溶液濃度において、合成例4で得たCdSeナノ結晶の場合よりも明らかに発光強度が大きかったことから、ZnSシェルを有するCdSe結晶粒子に変換され、表面準位等を経由する非発光過程の寄与が抑制されたものと考えられた。

【0103】合成例6 [ZnSe結晶粒子の合成]

空冷式のリービッヒ還流管と反応温度調節のための熱電対を装着した無色透明のパイレックスガラス製3口フラスコとを隙間なくアルミニウム箔で覆って遮光した。該フラスコにヘキサデシルアミン（東京化成（株）、9 g）を入れ、マグネチックスターラーで攪拌しながら160℃にて1時間加熱しながら脱気乾燥し、乾燥アルゴンガス雰囲気として更に2時間加熱攪拌した。次いで3

30℃に温度設定し、内温実測は326℃で一定となった。別途、前記合成例で使用したグローブボックス内で、ジエチル亜鉛の1モル濃度n-ヘキサン溶液(1.22mL; 1.22ミリモル)、セレン(単体の黒色粉末)のTOP溶液(濃度は0.780ミリモル/g、この溶液を1.214g; セレンとして0.946ミリモル)、及びTOP(4mL)をガラス瓶中にて混合して溶液とし、前記の合成例同様にセプタムで封をした(この混合液を以下「原料溶液F」と呼ぶ)。この原料溶液Fを、前記のヘキサデシルアミンの入ったフラスコに注射器で一気に入注し、反応温度を290℃に再設定し、この時点を実験の開始時刻とした。反応開始から5時間後にTOPO(4g)を加え熱源を除去し約60℃に冷却された時点で無水n-ブタノール(3mL)を加えて希釈した。この反応溶液を、沈殿溶媒である無水メタノール/無水n-ブタノールの2/3容量比混合液(100mL)中に室温で注入して沈殿を生成させこれを遠心分離(4000rpm)し、上澄み液をデカンテーションにより除去する単離操作を行った。こうして得た固体沈殿を精製トルエン(1mL)に溶解し前記の沈殿溶媒(50mL)に注入し同様の単離操作を行った。こうして得た固体沈殿を精製トルエン(2.5mL)に溶解し前記の沈殿溶媒(20mL)に注入し同様の単離操作を繰り返し、得た固体を室温にて真空乾燥してZnSe結晶粒子の固形粉体(0.2172g)を得た。

【0104】こうして得た固形粉体はクロロホルムとトルエンに可溶であり、そのXRDスペクトルにおいて、ZnSe結晶に帰属される回折ピークが観測されることからZnSe結晶粒子の生成が確認される。また、このZnSe結晶粒子の精製トルエン溶液は、365nm波長の励起光を照射するとピーク波長が412nmであるエキシトン発光帯を与えたことからZnSe結晶粒子の生成が確認された。なお、前記の反応時間の制御により、該エキシトン発光帯のピーク波長を制御可能であった。

【0105】合成例7[ZnSシェルを有するコアシェル型ZnSe結晶粒子の合成]

前記の合成例で使用した乾燥窒素雰囲気グローブボックス内部にて、合成例6で得たZnSe結晶粒子の固形粉体(40mg)をTOP(0.4mL)とガラス瓶中にて混合し、前記の合成例同様にセプタムで封をした(この混合液を以下「原料液G」と呼ぶ)。一方、前記のグローブボックス内で、ジエチル亜鉛の1モル濃度n-ヘキサン溶液(1.07mL)、ビス(トリメチルシリル)スルフィド(0.2257mL)、及びTOP(3mL)をガラス瓶中にて混合して溶液とし、前記同様にセプタムで封をした(この混合液を以下「原料溶液H」と呼ぶ)。別途、反応系として合成例6同様の遮光した装置を組みバイレックスガラス製の3口フラスコ中にTOPO(4g)を入れ、180℃で1時間減圧乾燥

後、該反応系内温を60℃とし乾燥アルゴンガス雰囲気とした。ここに前記の原料液Gに約0.5mLのn-ヘキサンを加えて溶液とし、これを反応系に注射器で加え、原料液Gの入っていたガラス瓶内壁をn-ヘキサン(2mL)で洗った洗液を同様に反応系に加えた。反応系はその後1時間減圧してn-ヘキサンを留去し、次いで乾燥アルゴンガス雰囲気として反応系内温を250℃とした。ここに前記の原料溶液Hを13分間で滴下し終えた時点で温度設定を200℃として数分で実温200℃に到達させた。原料溶液Hの滴下終了時から2時間後に温度設定を250℃とし、以後同4時間後に280℃、同6時間後に300℃にそれぞれ温度設定を変更し、同7時間後に熱源を除去して室温まで放冷し乾燥アルゴンガス雰囲気で一晩放置した。翌日、更に300℃での加熱を更に1時間加えた。これらの昇温反応に伴い、サンプリングした微量の反応液のトルエン溶液の励起波長365nmでのエキシトン発光帯(ピーク波長416nm)の強度が顕著に大きくなるのが観察されたので、ZnSe結晶コアの表面にZnSシェルが形成され該コアの表面準位等を経由する非発光過程の寄与が抑制されて発光強度が増大したものと考えられた。この反応液を室温近くに戻した後、この反応溶液を、沈殿溶媒である無水メタノール/無水n-ブタノールの2/3容量比混合液(75mL)中に室温で注入して沈殿を生成させこれを遠心分離(4000rpm)し、上澄み液をデカンテーションにより除去する単離操作を行った。こうして得た固体沈殿を精製トルエン(2.5mL)に溶解し前記の沈殿溶媒(40mL)に注入し同様の単離操作を行った。こうして得た固体沈殿を精製トルエン(1.7mL)に溶解し無水メタノール(20mL)に注入し同様の単離操作を繰り返し、得た固体を室温にて真空乾燥してZnSシェルを有するコアシェル型ZnSe結晶粒子の固形粉体(87.2mg)を得た。原料のZnSe結晶粒子と比較しての重量増加もZnSシェル形成の傍証と考えられた。以下これをZnSe/ZnS-TOPOと略記する。こうして得た固形粉体はクロロホルムとトルエンに可溶であり、トルエン溶液は励起波長365nmにおいて416nmのエキシトン発光帯を与えた。

【0106】合成例8[HS-MTEGを有機配位子として結合したZnSシェルを有するコアシェル型CdS結晶粒子の合成]

合成例3で得たZnSシェルを有するコアシェル型CdS結晶粒子(CdS/ZnS-TOPO、36.8mg)と合成例1で得た11-メルカプトウンデカン酸MTEGエステル(HS-MTEG、173.5mg)とを無色透明のガラスフラスコに入れ、乾燥窒素雰囲気下、エタノール(純正化学(株)99.5%グレード、4mL)中で攪拌しながら30分間加熱還流した。原料のCdS/ZnS-TOPOはエタノールに実質的に不

溶性であるが、反応の進行と共に溶解したことからTOPOがHS-MTEGにより置換されたものと考えられた。反応液を減圧濃縮して得た残渣にn-ヘキサン(17 mL)を加えて攪拌洗浄し、遠心分離(4000 rpm)次いでデカンテーションによる固体分離操作を行った。この固体を精製トルエン(2 mL)に溶解しn-ヘキサン(18 mL)中に注入して沈殿を生じさせ、前記同様の固体分離操作を行った。これと同じトルエン溶解、沈殿、次いで固体分離操作の工程をもう1度行って得た固体粉末を室温で真空乾燥して、HS-MTEGを有機配位子として結合したZnSシェルを有するコアシェル型CdS結晶粒子を得た。この生成物を以下CdS/ZnS-MTEGと呼ぶ。こうして得たCdS/ZnS-MTEGは、トルエン溶液において、励起波長365 nmにより、原料のCdS/ZnS-TOPOと同様のオレンジ色の発光を与えたことから、該コアシェル型半導体結晶粒子自体は実質的に化学変化を受けずにその吸発光特性が保持されていることがわかった。こうして得られるコアシェル型CdS結晶粒子の半導体結晶含量は、前記のTG測定によると通常60~70重量%程度となる。

【0107】合成例9 [HS-MTEGを有機配位子として結合したZnSシェルを有するコアシェル型CdSe結晶粒子の合成]

合成例8においてCdS/ZnS-TOPOの代わりに合成例5で得たCdSe/ZnS-TOPOを用いて同様の操作を行い、HS-MTEGを有機配位子として結合したZnSシェルを有するコアシェル型CdSe結晶粒子を得た。エタノールへの溶解挙動は合成例8と同様であった。この生成物を以下CdSe/ZnS-MTEGと呼ぶ。こうして得たCdSe/ZnS-MTEGは、合成例5に記載と同一条件での発光スペクトル測定を行ったところ、実質的にCdSe/ZnS-TOPOと同一のスペクトルを与えたことから、該コアシェル型半導体結晶粒子自体は実質的に化学変化を受けずにその吸発光特性が保持されていることがわかった。こうして得られるコアシェル型CdSe結晶粒子の半導体結晶含量は、前記のTG測定によると通常60~70重量%程度となる。

【0108】合成例10 [HS-MTEGを有機配位子として結合したZnSシェルを有するコアシェル型ZnSe結晶粒子の合成]

合成例8においてCdS/ZnS-TOPOの代わりに合成例7で得たZnSe/ZnS-TOPO(60.2 mg)を用い、HS-MTEGを150.4 mg使用して同様の操作を行った。合成例8又は合成例9に比べエタノールへの溶解の進行が遅かったので反応時間を5時間とし(約1時間後には均一溶液となっていた)、HS-MTEGを有機配位子として結合したZnSシェルを有するコアシェル型ZnSe結晶粒子を得た。この生成

物を以下ZnSe/ZnS-MTEGと呼ぶ。こうして得たZnSe/ZnS-MTEGは、合成例7に記載と同一条件での発光スペクトル測定を行ったところ、実質的にZnSe/ZnS-TOPOと同一のスペクトルを与えたことから、該コアシェル型半導体結晶粒子自体は実質的に化学変化を受けずにその吸発光特性が保持されていることがわかった。このコアシェル型ZnSe結晶粒子のTG測定から、半導体結晶含量は75重量%であった。シェルを含めた全半導体結晶部分の密度を閃亜鉛鉱型ZnSe結晶の密度(5.27)とし、残りの有機成分の密度をHS-MTEGの密度(1.009)とした場合の半導体結晶含量は36体積%と算出される。

【0109】合成例11 [HS-MTEGを有機配位子として結合したCdSe結晶粒子の合成]

合成例8においてCdS/ZnS-TOPOの代わりに合成例4で得たCdSe結晶粒子(53.1 mg)を用い、HS-MTEGを100.6 mg使用して同様の操作を行った。合成例8又は合成例9に比べエタノールへの溶解の進行が速かった。得られたHS-MTEGを有機配位子として結合したCdSe結晶粒子を、以下CdSe-MTEGと呼ぶ。こうして得たCdSe-MTEGは、励起波長365 nmによりほとんど発光を示さなかったが、合成例4で得たCdSe結晶粒子と同様の吸収スペクトル形状を示したことから該CdSe結晶構造は実質的に保持されているものと考えられた。このCdSe結晶粒子のTG測定から、半導体結晶含量は69重量%であった。半導体結晶部分(CdSe)密度を5.66とし、残りの有機成分の密度をHS-MTEGの密度(1.009)として場合の半導体結晶含量は28体積%と算出される。

【0110】実施例1 [コアシェル型CdS結晶粒子を含有する薄膜状成形体(1)]

合成例8で得たCdS/ZnS-MTEGのテトラヒドロフラン(純正化学(株))溶液を清浄な石英ガラス板上に塗布し乾燥したところ、べとつきのない透明で硬い塗膜を得た。この塗膜は、CdS/ZnS-MTEGの溶液と同様の形状の吸発光スペクトルを与え、該吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚1 μm 当たり0.2未満であった。こうして得られる塗膜中の半導体結晶粒子の含有量は、前記のTG測定から通常60~70重量%程度となる。

【0111】実施例2 [コアシェル型CdS結晶粒子を含有する薄膜状成形体(2)]

実施例1の塗布溶液に、CdS/ZnS-MTEG(99重量部)に対して平均分子量50万のポリエチレングリコール(和光純薬(株)、1重量部)を混合して同様の塗膜操作を行ったところ、べとつきのない透明で硬い塗膜を得た。この塗膜は、CdS/ZnS-MTEGの溶液と同様の形状の吸発光スペクトルを与え、該吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚1

μm 当たり0.2未満であった。こうして得られる塗膜中の半導体結晶粒子の含有量は、前記のTG測定から通常60~70重量%程度となる。

【0112】実施例3 [コアシェル型CdS結晶粒子を含有する薄膜状成形体(3)]

合成例3で得たCdS/ZnS-TOPO(80重量部)とポリスチレン(Aldrich社、Polystyrene standard, 分子量20万、20重量部)の精製トルエン溶液を清浄な石英ガラス板上に塗布し乾燥したところ、透明で硬い塗膜を得た。この塗膜は、CdS/ZnS-MTEGの溶液と同様の形状の吸光スペクトルを与え、該吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たり0.2未満であった。こうして得られる塗膜中の半導体結晶粒子の含有量は、前記のTG測定から通常50~60重量%程度となる。

【0113】この実施例3と比較例4との比較からわかるように、TOPOを有機配位子として結合する半導体結晶粒子を用いても、特にポリスチレンを高分子マトリクス成分とすると溶液塗布条件と組成によっては透明性に優れた本発明の薄膜状成形体を得ることが可能である。

実施例4 [コアシェル型CdSe結晶粒子を含有する薄膜状成形体]

実施例2においてCdS/ZnS-MTEGの代わりに合成例9で得たCdSe/ZnS-MTEGを用いて同様の塗膜操作を行ったところ、べとつきのない透明で硬い塗膜を得た。この塗膜は、CdSe/ZnS-MTEGの溶液と同様の形状の吸光スペクトルを与え、該吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たり0.2未満であった。この塗膜中の半導体結晶粒子の含有量は、合成例9でのTG測定の結果から約70重量%と計算される。

【0114】実施例5 [コアシェル型ZnSe結晶粒子を含有する薄膜状成形体]

実施例2においてCdS/ZnS-MTEGの代わりに合成例10で得たZnSe/ZnS-MTEGを用い、溶媒として前記のテトラヒドロフランとエタノールを90/10(容量比)で混合したものを使用して、石英ガラス板上へのスピンコーティングを行った。その結果、べとつきのない透明で硬い塗膜を得た。この塗膜は、ZnSe/ZnS-MTEGの溶液と同様の形状の吸光スペクトルを与え、該吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たり0.2未満であった。こうして得られる塗膜中の半導体結晶粒子の含有量は、合成例10の結果から74重量%あるいは36体積%である。この薄膜状成形体が含有する有機成分の屈折率としてトリエチレングリコールモノメチルエーテルの値(1.4380)を仮定し、またバルク状態でのZnSe結晶の屈折率(2.8)を用いてこの薄膜状成形

体の屈折率を該体積%による比例計算から算出すると1.93となる。

【0115】

実施例6 [CdSe結晶粒子を含有する薄膜状成形体]
合成例11で得たCdSe-MTEGを、赤外吸収スペクトル用錠剤試料作成に用いる油圧ポンプによるプレスによりプレス成形して、透明で硬い薄膜状成形体を得た。この薄膜状成形体は、CdSe-MTEGの溶液と同様の形状の吸収スペクトルを与え、該吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たり0.2未満であった。この塗膜中の半導体結晶粒子の含有量は、合成例11の結果から69重量%あるいは28体積%である。この薄膜状成形体が含有する有機成分の屈折率としてトリエチレングリコールモノメチルエーテルの値(1.4380)を仮定し、またバルク状態でのCdSe結晶の屈折率(2.6)を用いてこの薄膜状成形体の屈折率を該体積%による比例計算から算出すると1.76となる。

【0116】比較例1 [不透明な塗布膜]

合成例3で得たCdS/ZnS-TOPOをトルエンに溶解し、これを石英ガラス基板上に塗布乾燥したが、目視観察で不透明で容易に微粉化する塗布膜のみが得られた。この塗布膜の吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たり0.2を超える。

【0117】

比較例2 [不透明な高分子マトリクス塗布膜(1)]
合成例3で得たCdS/ZnS-TOPOとPMMA(東京化成(株)、平均重合度7000~7500)とを99/1(重量比)でトルエンに溶解し、これを石英ガラス基板上に塗布乾燥したが、目視観察で不透明で容易に微粉化する塗布膜のみが得られた。この塗布膜の吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たり0.2を超える。

【0118】

比較例3 [不透明な高分子マトリクス塗布膜(2)]
比較例2においてCdS/ZnS-TOPOとPMMAの比を50/50(重量比)として同様の操作を行ったが、PMMAをマトリクスとする目視観察で濁った膜が得られた。この塗布膜の吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たり0.2を超える。

【0119】

比較例4 [不透明な高分子マトリクス塗布膜(3)]
実施例3においてCdS/ZnS-TOPO及びポリスチレンをそれぞれ25重量部及び75重量部使用して同様の操作を行ったところ、ポリスチレンをマトリクスとする目視観察で濁った膜が得られた。この塗布膜の吸収スペクトルの長波長側吸収端波長における吸光度は膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たり0.2を超える。

【0120】

【発明の効果】本発明の薄膜状成形体は半導体結晶粒子を含有するものであり、該半導体結晶粒子が有機配位子をその表面に結合しているので、優れた透明性を有し、しかも溶液塗布のような生産性に優れた製造方法が可能となる。また、高分子マトリクス成分を必ずしも必要としないので半導体結晶粒子を従来にない高濃度で含有せしめることが可能である。従って、該半導体結晶粒子の特性（例えば光吸収飽和、高屈折率、紫外線吸収能、硬度）が従来になく大きく発現するものとなる。

【0121】該有機配位子としてポリアルキレングリコール残基を含有するものを用いると、優れた製膜性だけでなく帯電防止性をも発揮する場合がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄膜状成形体の吸収スペクトルを模式的に示すグラフである。

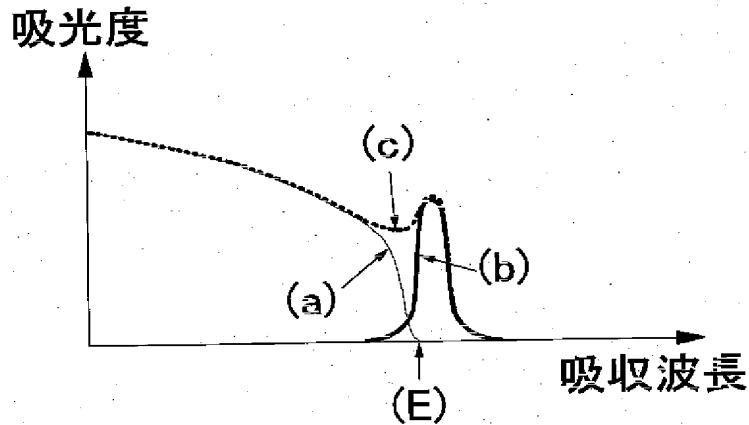
【図2】本発明の薄膜状成形体を用いた超解像膜の作動原理を示す模式図である。

【図3】本発明の薄膜状成形体を用いた超解像膜の吸光度の入射光強度依存性曲線を示す概念図である。

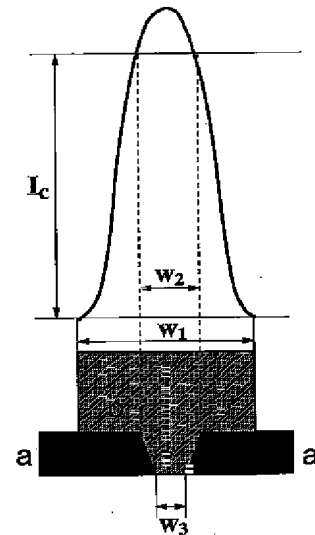
【図4】本発明の薄膜状成形体を用いた超解像膜の作動原理を示す模式図である。

【図5】本発明の薄膜状成形体を用いた識別機能印刷面の一態様を示す模式図である。

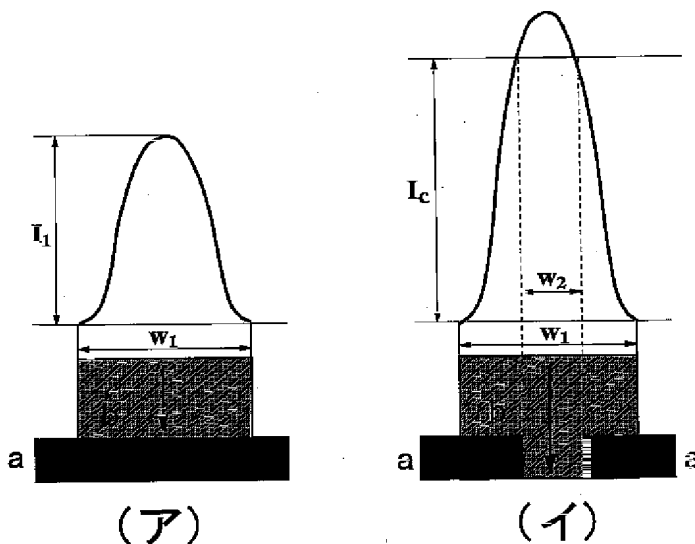
【図1】



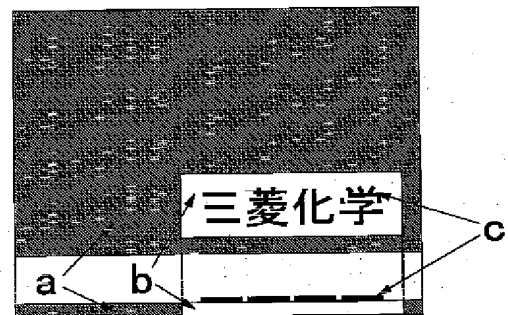
【図4】



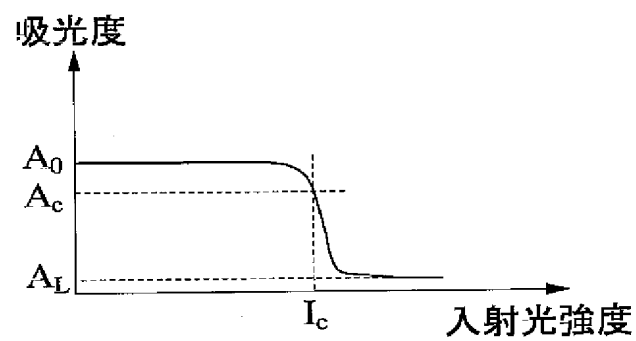
【図2】



【図5】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I		(参考)
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/26	5 3 1	
7/26	5 3 1	G 0 2 B 1/10	A	